Tome 51 N° 1 Janvier 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE
Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique:
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (Ve)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE des 6, 7, 8, 9, 10 Juillet 1953
(Deuxième partie)

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e^

Compte chèques postaux 61-31.

RÉUNION DE 1954
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1954 à une discussion sur le sujet suivant :

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

Elle aura lieu à Paris du 8 au 12 juin 1954.

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé avant le 15 janvier 1954 et les textes des mémoires remis avant le 15 mars 1954, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président	M. A. DOGNON
Vice-Président	M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint	M. A. SAINT MAXEN
Trésorier	M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle Y. CAUCHOIS
MM. J. CATHALA
M. HAISSINSKY
Y. ROCARD
J. WYART

MM. G. ALLARD
J. CHEDIN
P. GIRARD
M. MAGAT
C. SADRON

MM. M. BONNEMAY
G. CHAMPETIER
J. FREJACQUES
M. LETORT
B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

ASSOCIATION DANS LES PERFLUOROACIDES

III. Etudes des tensions superficielles.

par H. B. KLEVENS [1] et M. RAISON
Laboratoire Central Serv. Chim. Etat, Paris

Manuscrit reçu le 16-10-53

SOMMAIRE

On étudie les modifications des propriétés d'association des perfluoroacides en fonction du milieu utilisé comme solvant : eau, eau et additifs variés.

On oppose le comportement des perfluoroacides à celui des sels à chaîne paraffinique : tandis qu'on obtient un effet nul sur les solutions aqueuses de perfluoroacides quand on fait varier *la force ionique de la solution* par addition d'électrolytes, on obtient un effet très notable sur les solutions aqueuses de sels à chaîne paraffinique. On retrouve la même opposition entre ces deux types de composés superficiellement actifs lorsqu'on fait varier *le pH du solvant* : la CMC des perfluoroacides croît quand le pH croît, et décroît quand le pH décroît, par contre, la CMC des solutions aqueuses de sels à chaîne paraffinique n'est pas sensiblement affectée par la modification de pH.

La technique utilisée est la mesure des tensions superficielles en fonction de la concentration.

Rohrback et Cady [2] ont observé que les perfluorocarbones présentent la plus basse tension superficielle de tous les composés connus, 10 à 12 dynes/cm à 20°. On pouvait donc s'attendre à obtenir des effets notables sur les propriétés superficielles de liquides variés avec des perfluoroacides à longue chaîne, complètement fluorés, cette série de composés a été préparée récemment.

En fait ces perfluoroacides abaissent la tension superficielle de l'eau jusqu'à 16 à 18 dynes/cm [3]. Les courbes tension superficielle-concentration de ces produits présentent une discontinuité relativement brusque au minimum de tension.

D'une manière générale cette discontinuité est associée à la formation d'agrégats ou micelles ; cette concentration est appelée concentration critique des micelles (CMC).

D'autres études telles que la titration colorimétrique [4], les mesures de conductivité [5], d'indice de réfraction [6], de potentiel de surface [7], etc... faites parallèlement à des mesures de pH montrent que ces acides conservent leurs propriétés d'acides forts même après la formation de micelles.

— Toutefois, la CMC déterminée par des mesures de tension superficielle est plus élevée que celle que l'on obtient par les autres méthodes [4, 6]. Par exemple, la CMC de l'acide perfluorooctanoïque est de 0,0087 m par mesure de tension superficielle et de 0,0051 à 0,0056 m par les autres techniques.

— Ces mesures de tension superficielles ont été entreprises pour contrôler les valeurs trouvées antérieurement et pour étudier l'effet produit par des additifs variés sur la formation des micelles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures de tension superficielle ont été faites avec le tensiomètre interfacial à main de Le Comte du Nouy. Cet appareil est muni d'un thermostat qui contient le cristallisoir d'expérience.

La lame liquide soulevée par l'anneau est étirée sans secousse très progressivement et à la vitesse voulue ; la vitesse d'étirement est suffisamment faible pour ne pas perturber l'équilibre de la surface.

D'autre part, on attend un laps de temps suffisant après avoir versé la solution, avant d'immerger l'anneau pour faire la mesure, afin d'être sûr d'avoir atteint l'équilibre d'adsorption même aux basses concentrations. En opérant ainsi, on obtient une reproductibilité de ± 0,1 dyne/cm avec les solutions claires.

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée sur permanganate de potasse. On observe un très grand soin dans tous les détails opératoires afin d'éviter toute contamination.

Les perfluoroacides ont été fournis par les laboratoires de recherches de Minnesota Mining et Manufacturing Company, Saint-Paul (Minnesota) et ont été purifiés par cristallisations répétées dans l'éthanol, suivies de dessication dans le vide. Le dodécylsulfate de sodium était un échantillon très pur préparé par J. Bolle.

L'âge des solutions peut affecter la valeur du minimum de tension superficielle, mais est sans

effet sur la valeur de la CMC. Nous n'avons pas fait une étude systématique de ce facteur, mais nous avons remarqué que ce phénomène peut être assez notable avec l'acide perfluorodécanoïque qui est relativement peu soluble.

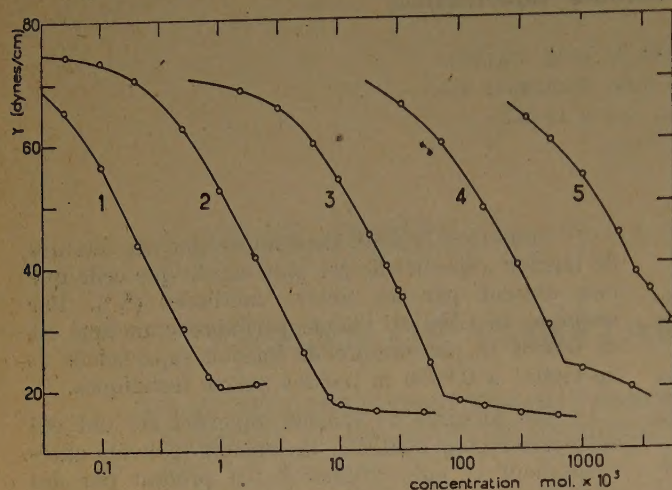


Fig. 1 - Tension superficielle des perfluoroacides.

Courbes des tensions superficielles. Concentration, perfluoroacides (1) $C_9F_{19}COOH$, (2) $C_7F_{15}COOH$, (3) $C_5F_{11}COOH$, (4) C_3F_7COOH, (5) CF_3COOH.

grand abaissement de tension superficielle et également une plus grande diminution de la valeur de CMC. L'addition de KCl diminue la solubilité du perfluoroacide et augmente sa tension superficielle aux concentrations élevées en fluoroacide.

L'action de la potasse sur les propriétés superficielles de l'acide perfluorooctanoïque est représentée dans la figure 3. Cette base forme avec le perfluoroacide un sel moins soluble, moins superficiellement actif et la CMC est déplacée vers des concentrations plus élevées.

L'addition de KOH aux solutions d'acide perfluorooctanoïque à des concentrations supérieures ou égales aux concentrations équimoléculaires produit une augmentation notable à la fois de la tension superficielle et de la CMC, qui par exemple peut passer de 0,0087 m dans l'eau à 0,03 m dans KOH 0,025 m.

Ce phénomène est qualitativement semblable à celui qu'on observe par titration colorimétrique sur l'accroissement notable de la CMC de l'acide perfluorohexanoïque lorsque le pH augmente [6].

Aux concentrations en KOH plus élevées, la base agit comme un sel et tend à diminuer légèrement la tension superficielle et la CMC.

RÉSULTATS

Les valeurs de tension superficielle données ici sont les valeurs expérimentales sans correction [8, 9] car ces corrections n'entraîneraient aucune modification de la valeur de la CMC.

Dans la figure 1 sont rassemblées les courbes de tensions superficielles en fonction de la concentration des perfluoroacides suivants : perfluoro-acétique (CF_3COOH), -butyrique (C_3F_7COOH), -hexanoïque ($C_5F_{11}COOH$), -octanoïque ($C_7F_{15}COOH$) et -décanoïque ($C_9F_{19}COOH$).

On voit que la valeur de la CMC décroît avec la longueur de chaîne.

On a réuni dans le tableau I et la figure 2 l'action de HCl et de KCl sur la tension superficielle de l'acide perfluorooctanoïque.

Dans 0,05 M HCl, il y a diminution de la solubilité de l'acide perfluorooctanoïque (cf. tableau I).

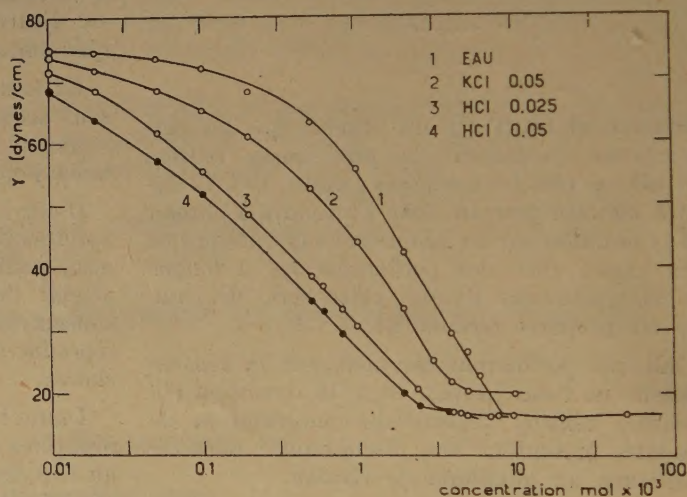


Fig. 2 - Effet du dissolvant sur la tension superficielle des perfluoroacides

Effet du solvant sur la tension superficielle des solutions d'acide perfluorooctanoïque : 30° C (1) eau, (2) 0,05 m KCl, (3) 0,025 m HCl, (4) 0,05 m HCl.

Si on compare les tensions superficielles du $C_7F_{15}COOH$ dans HCl et KCl à des concentrations équimoléculaires, on constate avec HCl un plus grand abaissement de tension superficielle et également une plus grande diminution de la valeur de CMC.

Dans le tableau II nous avons rassemblé les mesures de CMC obtenues d'après les mesures de tension superficielle et d'après les mesures de conductivité:

Tableau I

Effets de divers électrolytes sur la tension superficielle de solution d'acide perfluorooctanoïque

Conc. mol. × 10^3	Eau		HCl à 30°		KOH à 30°					KCl à 30°
	18°5	30°	0,025 M	0,05 M	0,005 M	0,01 M	0,025 M	0,05 M	0,10 M	0,05 M
0,01	76,4	75,2	71,4	68,5			74,6		72,2	73,8
0,02	75,8	74,6	68,4	63,8			73,0	71,9	69,8	71,7
0,05	74,5	73,7	61,6	57,0			69,8	69,6	67,0	68,4
0,10	73,2	72,0	55,3	51,8	72,0	69,6	67,0	65,7	64,4	65,2
0,20	70,5	67,3	48,5	45,8	70,0	67,2	64,2	62,7	59,5	61,0
0,50	62,7	62,5	38,8	34,5	66,5	63,0	59,5	56,8	55,0	52,5
0,60			37,0							
0,80			33,2							
1,0	52,6	55,5	30,4	24,5	62,8	58,9	55,0	52,0	49,5	43,8
1,5										38,0
2,0	41,8	42,3		20,0	58,1	54,8	49,7	45,3	39,2	33,3
2,45			20,5	18,0						
3,0			18,3	17,5					35,5	25,2
3,7				17,0						
4,0		29,3	17,1		51,1					21,7
4,5				16,6						
5,0	26,0	27,0	16,5	16,3 *a*	48,0	48,5	41,8	37,0	30,0	20,3 *a*
6,0		22,8			30,5					
7,0		19,5	16,2		23,5					
8,0		17,4	16,4		20,5				27,5	
8,3	18,2									
10,0	17,5	16,5	16,3 *a*		18,2	39,5	35,2	30,0	26,8	20,0 *b*
12,0						20,5				
15,0					16,5	16,8				
20,0	16,5 *c*	16,0 *c*			16,6	16,5	28,2	24,0 *a*	22,0 *a*	
25,0							25,2			
30,0							17,5 *c*			
40,0							17,1 *c*			
50,0	16,3 *d*	16,5 *c*					16,8 *d*	21,0 *d*	22,0 *b*	
80,0								17,5 *d*		
100,0		16,5 *d*					16,8 *d*	17,2 *d*		
200,0							17,2 *d*			

a : légèrement trouble ; *b* : trouble ; *c* : visqueux ; *d* : trouble et visqueux

Tableau II

Effet du solvant sur les concentrations des minima de tension superficielle et sur les concentrations critiques des micelles de quelques perfluoroacides.

Acide	Solvant	t°	Tension superficielle (dynes/cm) à CMC	pH à CMC	CMC (mol. par litre) déterminée par tension superficielle	CMC (mol. par litre) déterminée par conductivité
CF_3COOH	Eau	25	38,5		2,6	2,4
C_3F_7COOH	Eau	25	24,0		0,71	0,42
$C_5F_{11}COOH$	Eau	18,5	18,5	1,09	0,082	0,051
$C_7F_{15}COOH$	Eau	18,5	16,0	2,05	0,0090	0,0055
	Eau	30	16,8	2,06	0,0087	0,0055
	0,01 m HCl	35		1,82		0,0049
	0,025 m HCl	30	17,5	1,55	0,0032	
	0,03 m HCl	35		1,49		0,0023
	0,05 m HCl	30	17,5	1,29	0,002	
	0,025 m KCl	35		2,47		0,0034
	0,05 m KCl	30	16,5	2,3	0,005	
	0,005 m KOH	30	16,8	2,2	0,0112	
	0,01 m KOH	30	16,8	2,3	0,0152	
	0,025 m KOH	30	16,8	2,33	0,0302	
	0,05 m KOH	30	22,0	12,2	0,024	
	0 10 m KOH	30	22,0	12,7	0,019	
$C_9F_{19}COOH$	Eau	30	20,4	3,05	0,00089	
$C_7F_{15}COOK$	Eau	30	24,5	7,0	0,0263	

Dans le tableau III et la figure 4 nous avons réuni les résultats concernant les actions du dodécylsulfate de sodium ($C^{12}S$) et de l'acide perfluorooctanoïque en fonction des rapports moléculaires suivants : 1°) $C^7F^{15}COOH$ seul, 2°) 3 mol. $C^7F^{15}COOH$ + 1 mol.

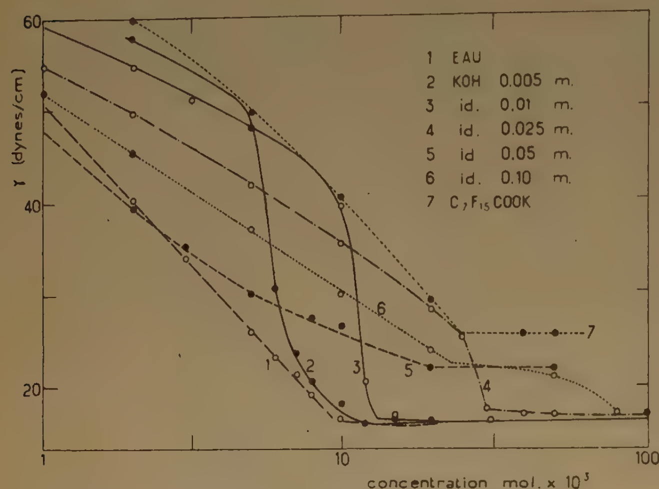


Fig. 3 - Effet du dissolvant sur la tension superficielle des perfluoroacides

Effet du solvant sur la tension superficielle des solutions d'acide perfluorooctanoïque : 30° C (1) eau, (2) 0,005 m KOH, (3) 0,01 m KOH, (4) 0,025 m KOH, (5) 0,05 m KOH (6) 0,10 m KOH, (7) perfluorooctanoate de potassium dans l'eau.

$C^{12}S$, 3°) 1 mol. $C^7F^{15}COOH$ + 1 mol. $C^{12}S$, 4°) 1 mol. $C^7F^{15}COOH$ + 4 mol. $C^{12}S$, 5°) 1 mol. $C^7F^{15}COOH$ + 9 mol. $C^{12}S$, 6°) $C^{12}S$ seul.

L'observation de ces courbes met en évidence les faits suivants :

1) aux concentrations inférieures à 0,003-0,004 m les propriétés superficielles du dodécylsulfate et de la chaîne beaucoup plus courte d'acide perfluorooctanoïque sont approximativement équivalentes ;

2) un certain nombre de courbes présentent une cassure aux environs de la concentration 0,005 m. Cette concentration correspond à la tension superficielle minimum du $C^{12}S$ (37 dynes/cm) et à sa CMC dans l'eau ;

3) la CMC du système global s'accroît notablement avec la quantité relative de dodécylsulfate, comme le montre la cassure de la courbe aux environs de 17 à 20 dynes/cm ;

4) jusqu'à 20 % dans le mélange le $C^7F^{15}COOH$ n'affecte pas d'une manière sensible la CMC du dodécylsulfate ;

5) il faut des proportions en alkylsulfate supérieures aux proportions équimoléculaires pour modifier notablement les propriétés superficielles du $C^7F^{15}COOH$.

DISCUSSION

On peut extraire un certain nombre de points intéressants des valeurs ci-dessus.

1) Les mesures de tension superficielle vérifient l'observation faite antérieurement : pour un accroissement de longueur de chaîne de 2 (—CF_2—) on a une diminution de la valeur de la CMC d'environ 10 fois.

Il est intéressant de comparer ce résultat à ceux que présentent généralement les sels à chaîne paraffinique anioniques et cationiques [10] : pour un accroissement de longueur de chaîne de 2 (—CH_2—), on a une diminution de la valeur de la CMC d'environ 4 fois.

2) On peut établir définitivement, que les valeurs de CMC déterminées par mesures de tension superficielle sont notablement différentes de celles obtenues par d'autres méthodes telles que conducti-

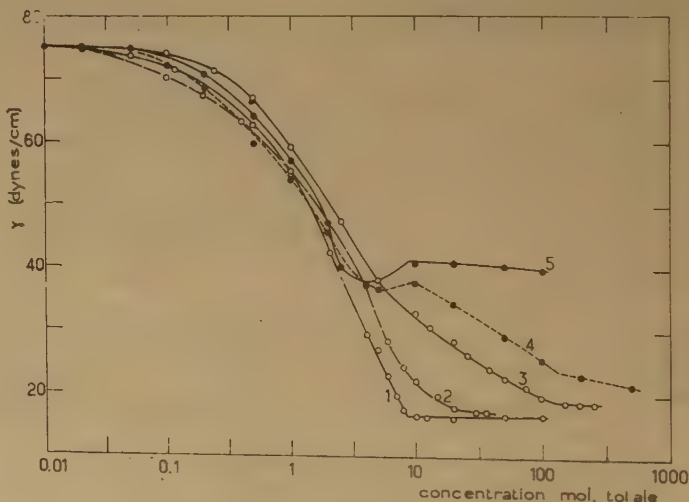


Fig. 4 - Tension superficielle des mélanges d'acide perfluorooctanoïque et de dodécylsulfate de sodium.

Courbes tension superficielle-concentration de toute une série de mélanges d'acide perfluorooctanoïque (C_7F_{15}) et de dodécylsulfate de sodium ($C_{12}S$) à 30° C (1) C_7F_{15} seul, rapports moléculaires C_7F_{15} : $C_{12}S$, (2) 1 : 1, (3) 1 : 4, (4) 1 : 9, (5) $C_{12}S$ seul.

TABLEAU III

Tension superficielle des mélanges d'acide perfluorooctanoïque et de laurylsulfate de sodium.

Concentration totale mol.$_3$ × 10	$C^7F^{15}COOH$ seul	3 mol. C^7F^{15} + 1 mol. $C^{12}S$	1 mol. C^7F^{15} + 1 mol. C^{12} S	1 mol. C^7F^{15} + 4 mol. C^{12} S	1 mol. C^7F^{15} + 9 mol. $C^{12}S$	C^{12} S Na seul
0,01	75,2					75,5
0,02	74,6		75,6			75,2
0,04			74,5			
0,05	73,7			75,4		74,9
0,10	72,0		70,0	74,1	72,1	74,0
0,20	67,3	70,0	67,0		68,3	71,0
0,25				71,4		
0,40			63,3			
0,50	62,5	62,8		66,9	58,7	64,0
1,0	55,5	52,3	55,1	59,0	54,0	56,7
2,0	42,3	44,3	47,2		45,5	50,4
2,5				47,2		
4,0	29,3		37,0			
5,0	27,0	27,8		37,6	36,5	38,0
6,0	22,8		28,4			
7,0	19,5					
8,0	17,4		24,4			
10,0	16,4	18,3	22,3	32,6	37,5	41,0
12,5				30,5		
15,0			20,1			
20,0	16,0 *a*	16,5	17,7	28,4	34,8	40,8
25,0				26,5		
30,0			17,2			
37,5				24,0		
40,0			17,2			
50,0	16.5 *a*	16,5		22,5	29,2	40,2
75,0				21,2		
100,0	16,5 *b*			19,7	25,4	39,5
150,0				18,8		
200,0				18,6	23,0	
250,0				18,7		
500,0					21,6	

a : visqueux ; *b* : visqueux et trouble

N. B. — Les mélanges d'acide perfluorooctanoïque et de laurylsulfate de sodium sont parfaitement clairs et fluides à toutes les concentrations expérimentées.

vité (5), titration colorimétrique (4, 6) et réfraction (cf. tableau II). Les valeurs de CMC obtenues dans cette étude ne diffèrent que de quelques centièmes de celles publiées récemment (3). On voit également que l'influence du solvant (eau et additifs variés) est analogue quelle que soit la technique utilisée, conductivité ou tension superficielle, bien que les valeurs absolues obtenues par ces deux méthodes ne soient pas en accord.

Toutefois les écarts apparents trouvés dans les valeurs de CMC par ces deux techniques sont plus grands que ceux auxquels on aurait pu s'attendre même pour des techniques aussi différentes que les mesures de conductivité (léger changement qui se produit dans le comportement électrique de la masse de la solution, par suite de l'association des molécules en micelles, qui entraîne une diminution du degré d'ionisation) et les mesures de tension superficielle (saturation de la surface avec un certain degré d'ordre dans les molécules en surface).

Au cours de quelques études préliminaires sur la désorption de l'acide perfluorodécanoïque, SALAMAN (11) a observé une diminution graduelle de la tension superficielle avec le temps. Des recherches ultérieures sur ce phénomène, nous ont montré que ce changement était dû à un démouillage de l'anneau ou de la lame utilisés pour les mesures. Le démouillage est dû à un angle de contact différent de zéro, il est en effet nécessaire d'avoir un angle de contact égal à zéro pour obtenir des mesures correctes de tension superficielle ; il semble donc que l'attente d'un équilibre final avec ces acides conduise à des résultats inexacts.

On peut envisager deux techniques expérimentales pour tenir compte de ce comportement anormal : 1°) attendre que la surface ait atteint son équilibre et faire seulement à ce moment la mesure de tension superficielle. Quand on opère de cette manière les valeurs de CMC trouvées se rapprochent davantage de celles obtenues par conductivité, titration colorimétrique et réfraction ; 2°) on pourrait utiliser une lame ou un anneau faits d'un autre matériau ; des essais ont été faits avec des polymères partiellement ou complètement fluorinés tels que le polyfluoroéthylène, ces essais montrent que ce problème n'est pas insoluble. Cependant les valeurs de CMC obtenues ici par la méthode de l'anneau sont sensiblement égales à celles obtenues par la méthode du poids de la goutte ([3]).

Nous avons comparé les valeurs de CMC obtenues par la méthode de tension superficielle, et par celle de titration colorimétrique. Les expériences ont porté sur toute une série d'agents superficiellement actifs à chaîne paraffinique comprise entre C_{10} et C_{15}. La méthode colorimétrique donne des valeurs plus précises et plus nettes que celles obtenues par les mesures de tension superficielle, valeurs qui sont d'ailleurs généralement plus élevées ([13]). Bien que les différences relatives observées entre les deux méthodes soient plus grandes pour les fluoroacides que celles trouvées avec les sels à chaîne paraffinique, on peut toutefois expliquer les différences, par les méthodes expérimentales utilisées.

3) Contrairement à ce qui se passe avec les agents superficiellement actifs à chaîne paraffinique, quand on ajoute des électrolytes à leur solution [diminution notable de CMC ([10])], l'addition de KCl ne produit pas de changement sensible de CMC de l'acide perfluorohexanoïque ([6]) et nous venons de voir dans ce travail, que la diminution de CMC de l'acide perfluorooctanoïque est à peu près négligeable.

Ces résultats expérimentaux étayent la conclusion énoncée antérieurement, que la force ionique du solvant exerce un effet relativement faible sur les propriétés d'association des perfluoroacides.

4) On a vu que l'addition de base aux sels à chaîne paraffinique produit une diminution de leurs CMC ([14]).

D'autre part, l'augmentation de pH due à l'addition de KOH aux solutions d'acide perfluorohexanoïque produit un accroissement marqué de CMC ([6]). On trouve dans ce travail un accroissement de CMC analogue avec l'acide perfluorooctanoïque dans 0,025 m KOH.

Tandis que dans les systèmes de sels à chaîne paraffinique un changement de pH de 2 à 10 a un effet faible ou nul sur la CMC, dans les systèmes de perfluoroacides un changement de pH correspondant produit un notable accroissement de cette caractéristique.

Si le pH est plus élevé (solvant 0,1 m KOH) on obtient une légère diminution de la CMC et la valeur obtenue est intermédiaire entre la plus haute valeur de CMC (solvant 0,025 m KOH) et celle obtenue dans l'eau. A cette forte concentration en KOH la solution est légèrement trouble aux fortes concentrations en fluoroacide. L'insolubilité constatée à ces concentrations pourrait expliquer la tension superficielle relativement élevée (22 dynes/cm). Lorsque le solvant contient de fortes concentrations en base, on trouve un effet analogue (effet d'un sel) sur les solutions de sels à chaîne paraffinique et sur les solutions de perfluoroacide.

Le tableau II indique les modifications de CMC de l'acide perfluorooctanoïque en fonction du pH : la CMC passe brutalement par un maximum aux environs du pH 2-3-, pour décroître à nouveau, mais lentement, quand le pH augmente.

Il est intéressant de remarquer que la CMC de l'acide exactement neutralisé (perfluorooctanoate de K) est plus basse que celle de l'acide aux environs de pH 3. Il en résulterait que l'addition d'une petite quantité d'un acide tel que HCl aux sels de ces perfluoroacides produirait une augmentation de la CMC initiale, qui serait suivie d'une diminution de CMC quand on augmenterait la concentration en acide inorganique. Un comportement analogue n'a pu être observé avec les solutions de sels à chaîne paraffinique dans des conditions expérimentales analogues.

5) L'addition de sels variés aux solutions aqueuses de sels à chaîne paraffinique produit une diminution de CMC indépendante du type de sel ajouté, elle dépend seulement de la concentration équivalente du sel additionné ([10], [15]).

Un grand nombre de données expérimentales montre que ce phénomène ne se produit pas avec les perfluoroacides. Dans les systèmes de perfluoroacide c'est le principe d'action de masse qui semble jouer un rôle effectif ; l'addition d'HCl produit un effet beaucoup plus grand sur la diminution de CMC que l'addition de sels à une concentration équivalente. Les mesures de conductivité montrent qu'il faut ajouter environ deux fois plus de KCl que d'HCl pour produire une diminution équivalente de CMC ([5]). Les études de solubilité et les mesures de tension superficielle conduisent aux mêmes résultats.

Il est intéressant de rapprocher ces faits, de l'étude de Mme J. Michel ([16]) sur des films gazeux ; cet auteur observe une diminution du potentiel de surface beaucoup plus grande avec HCl qu'avec NaCl ajoutés dans le substrat à des concentrations équivalentes.

Nous devons encore noter que l'addition de perfluoroacides à chaînes courtes à des solutions aqueuses de perfluoroacides à chaînes plus longues produit un effet analogue à celui d'un sel, quand le rapport moléculaire du perfluoroacide à chaîne courte est faible ; quand ce rapport est élevé, l'effet est celui d'une pénétration ou formation d'une micelle mixte entre les deux perfluoroacides de longueur de chaîne différente ([6]).

Des mélanges de sels à chaîne paraffinique variés se comportent de la même manière ([10-17]).

6) La CMC de l'acide perfluorohexanoïque est plus de dix fois plus petite que celle de son sel de K ([6]), et d'après les mesures de tension superficielle mentionnées ci-dessus l'acide perfluorooctanoïque possède une CMC plus de quatre fois plus petite que celle de son sel de K.

Ces résultats sont tout à fait différents de ceux obtenus par LOTTERMOSER et PÜSCHEL ([18]), qui trouvent qu'il n'y a pas de différence entre les CMC des alkysulfates de Na et de K et celles des acides correspondants.

7) Nous avons fait un certain nombre de mesures afin de voir s'il existait un mixte entre les perfluoroacides et les sels à chaîne paraffinique de même signe.

Nous avons observé que la solubilité des fluorocarbones dans les hydrocarbures est tout à fait petite et que celle des perfluoroacides dans les hydrocarbures est négligeable.

L'apparence des solutions mixtes d'acide perfluorooctanoïque et de dodécylsulfate de sodium semble indiquer que l'un des agents favorise la dissolution de l'autre (cf. tableau III — N. B.).

Les courbes de la figure 4 établissent clairement que chacun des deux constituants contribue à la formation de la surface avec ses caractéristiques propres : pour certains mélanges on voit qu'il existe un domaine de concentration définie où chacun des composés paraît agir indépendamment de l'autre.

Cette indépendance apparente en surface est peut-être aussi une propriété de la masse ; mais on ne peut déterminer d'une manière absolue s'il existe dans la masse des micelles mixtes, ou des micelles faites uniquement de perfluoroacides et uniquement de sel à chaîne paraffinique. Cependant nous ne pensons pas que des micelles mixtes existent dans ce système.

Bien que des études sur les mélanges de tétradécanoate de potassium et d'hydroperfluorononylate d'ammonium ([19]) aient été interprétées comme indiquant la formation de micelles, il est actuellement impossible de faire une comparaison directe entre les deux types de mélanges, puisque les propriétés d'association des sels de l'acide hydroperfluorique et celles des perfluoroacides sont considérablement différentes.

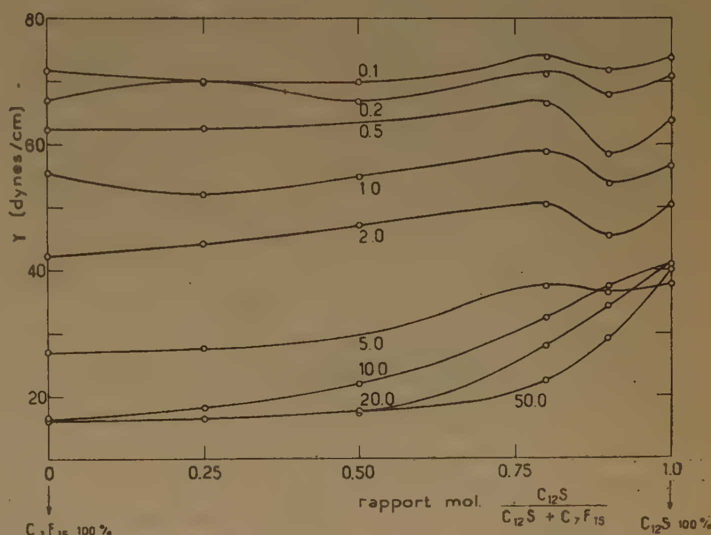


Fig. 5 - Mélanges de Dodécanol sulfate Na et de perfluoroacide.

Modifications de la tension superficielle suivant les rapports moléculaires ds dodécylsulfate et d'acide perfluorooctanoïque. Les nombres inscrits sur lee courbes indiquent les concentrations totales en agents superficiellement actifs, en mol. par litre $\times 10^3$.

Les valeurs de la figure 5 et du tableau IV indiquent que la présence de l'un des agents superficiellement actifs influence les propriétés de l'autre même si on ne peut observer une indication précise de leur action mutuelle ou association.

Lorsque les rapports moléculaires $C^7F/C^{12}S$ sont faibles, la surface est saturée en dodécylsulfate, puisque à la tension superficielle de 37 dynes/cm, et à la CMC de ce dernier (0,005 m), les courbes tension superficielle-concentration présentent une discontinuité, indiquant la saturation de la surface.

Cependant la concentration en dodécylsulfate qui existe initialement dans le mélange n'est qu'une fraction de la concentration nécessaire pour qu'il y ait formation de micelles dans l'eau. Il semblerait donc que le perfluoroacide agirait, comme un électrolyte

Tableau IV

Effet des mélanges d'acide perfluorooctanoïque et de dodécylsulfate de sodium sur les concentrations critiques des micelles

Concentrations critiques des micelles exprimées en concentration totale en agents superficiellement actifs (T), calculées en concentration en perfluoroacide ($C_7F_{15}COOH$), calculées en concentration en dodécylsulfate ($C1_{12}S$).
Les nombres en (( )) indiquent les valeurs des tensions superficielles aux points de formation des micelles.

$C_7F_{15}COOH$ pur	3 $C_7F_{15}COOH$: 1 C_{12} S	1 $C_7FC_{15}OOH$: 1 $C_{12}S$
0,0087 ($C_7F_{15}COOH$) ((17,5))	0,0084 ($C_7F_{15}COOH$) ((17,2)) 0,0110 (T) ((17,0))	0,0090 ($C_7F_{15}COOH$) ((17,2)) 0,018 (T) ((17,2)) 0,0023 ($C_{12}S$) ((37)) 0,0045 (T) ((37))
1 $C_7F_{15}COOH$: 4 $C_{12}S$	1 $C_7F_{15}COOH$: 9 $C_{12}S$	$C_{12}S$ pur
0,022 ($C_7F_{15}COOH$) ((18,7)) 0,108 (T) ((18,7)) 0,004 ($C_{12}S$) ((37)) 0,005 (T) ((37))	0,0133 ($C_7F_{15}COOH$) ((21)) 0,133 (T) ((22)) 0,005 ($C_{12}S$) ((36,5)) 0,0055 (T) ((36,6))	0,005 ($C_{12}S$) ((38))

normal fort en provoquant une notable diminution de la CMC du sel à chaîne paraffinique.

Quand les rapports moléculaires $C^7F/C^{12}S$ sont plus élevés le perfluoroacide ne produit plus d'effet sur le dodécylsulfate car il n'y a pas de modification observable de la tension superficielle aux environs de la concentration 0,005 m. Par ailleurs lorsque le dodécylsulfate existe dans le mélange sous un faible rapport moléculaire, il n'y a pas d'effet apparent sur la CMC du perfluoroacide.

Une concentration bien définie 0,0084-0,0090 m en perfluoroacide est nécessaire pour saturer la surface et la présence du dodécylsulfate jusqu'au rapport moléculaire 1 : 1 n'a pas d'effet observable.

Lorsque les rapports moléculaires en $C^{12}S$ deviennent plus élevés, il en résulte une augmentation notable de la quantité de perfluoroacide nécessaire pour saturer la surface et pour former des micelles. Ceci indique que les molécules de perfluoroacide doivent exercer une énergie de pression superficielle beaucoup plus grande pour pénétrer dans l'interface air-eau, quand cette interface est partiellement ou complètement saturée par le dodécylsulfate.

Ces résultats sur la pénétration sont en accord avec notre connaissance des films saturés de perfluoroacides de nature beaucoup plus gazeuse que ceux des sels à chaîne paraffinique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Exchange advanced Research Scholar *Fulbright Act.* (1951-1952).

(2) G. H. Rohrback et G. H. Cady. — *Journ. Am. Chem. Soc.* (1949), **71**, 1938.

(3) H. M. Scholberg. — Communication privée.

(4) H. B. Klevens. — *Journal Am. Chem. Soc.* (sous presse).

(5) H. B. Klevens et J. Vergnolle. — *Idem.*

(6) H. B. Klevens. — *Idem.*

(7) H. B. Klevens et J. T. Davies. — *Idem.*

(8) W. D. Harkins et H. F. Jordan. — *Journal Am. Chem. Soc.*, (1930), **52**, 1751.

(9) H. W. Fox et C. H. Chrisman. — *J. Phys. Chem.* (1952), **56**, 284.

(10) H. B. Klevens. — *J. Phys. Colloid. Chem.* (1948), **52**, 130.

(11) J. Salaman. — *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1953), **30**, 78.

(12) M. L. Corrin, H. B. Klevens et W. D. Harkins. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 480.

(13) M. Raison. — *C. R. Ac. Sc.* (1952), **235**, 1129.

(14) I. M. Kolthoff et W. Stricks. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1949), **53**, 424.

(15) M. L. Corrin et W. D. Harkins. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 683.

(16) J. Michel, J. Guastalla et H. B. Klevens. — Valeurs non publiées.

(17) H. B. Klevens. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 742.

(18) A. Lottermoser et E. Puschel. — *Kolloid Z.* (1936), **63**, 175.

(19) C. H. Arrington et G. D. Patterson. — *J. Phys. Chem.* (1953), **51**, 241.

POLARISATION ATOMIQUE ET MOMENT DES LIAISONS OH & ClH

par JEAN BARRIOL et JEAN RÉGNIER

(Faculté des Sciences de Nancy)

Manuscrit reçu le 20-10-53

SOMMAIRE

Les auteurs étendent les calculs effectués précédemment sur la liaison CH au cas de ClH et de H_2O. La donnée expérimentale de P_A leur permet dans ce dernier cas de préciser la charge électrique portée par l'atome d'hydrogène.

Nous avons, dans un précédent article [1], montré comment on pouvait exploiter les données de la polarisation atomique pour calculer le moment dipolaire de certaines liaisons, non mesurable directement, entre autres celui de la liaison CH dans différents composés (CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6) ; les résultats ainsi obtenus sont d'un ordre de grandeur tout à fait acceptable. Nous avons appliqué ces considérations au cas de la molécule de ClH, pour laquelle la littérature fournit des valeurs concordantes de la polarisation atomique P_A ; l'accord s'est révélé sensiblement moins satisfaisant, fournissant en particulier des valeurs de la charge de chacun des atomes supérieures à la charge élémentaire e. Nous sommes, de ce fait, amenés à préciser la signification théorique de la grandeur que nous avions précédemment considérée comme la charge de chacun des atomes liés. Nous allons, pour plus de simplicité, reprendre ces considérations dans le cas d'une molécule diatomique.

Polarisation atomique d'une molécule diatomique.

La molécule au repos possède l'énergie E_0 et une distance interatomique égale à R_0. Soumise à un champ électrique d'intensité f dirigé suivant la direction de la liaison, elle se déforme ; si R désigne la nouvelle distance interatomique, l'énergie totale s'écrit, compte tenu d'une part de l'énergie de déformation, et d'autre part de l'énergie d'interaction avec le champ :

$$E = E_0 + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2 - f\,\mu \qquad (1)$$

k désignant la constante de force et μ le moment dipolaire.

La valeur de R correspondant à l'équilibre s'obtient en écrivant la condition :

$$\frac{dE}{dR} = k(R - R_0) - f\,\frac{d\mu}{dR} = 0$$

Il en résulte, en se limitant aux termes du premier ordre relativement au champ f, un accroissement du moment dipolaire :

$$\delta\mu = \frac{d\mu}{dR}(R - R_0) = \frac{f}{k}\left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2$$

La variation de μ étant proportionnelle au champ, il est possible de définir une valeur de la susceptibilité correspondant à la direction de la liaison, de valeur :

$$\gamma_x = \frac{1}{k}\left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2$$

Les susceptibilités suivant les deux axes normaux à cette direction étant nulles, nous définissons la susceptibilité moyenne suivant la formule :

$$\overline{\gamma} = \frac{1}{3}(\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z) = \frac{1}{3\,k}\left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2$$

Il en résulte enfin l'expression de la polarisation atomique calculée par mole :

$$P_A = \frac{4\,\pi\,N}{9.\,k}\left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2 \qquad (2)$$

Dans le cas où l'on adopte le modèle simple d'un moment dipolaire dû à une charge électrique invariable $\pm\, q$ sur chacun des atomes liés, on a évidemment : $d\mu/dR = q$, de sorte que la formule (2) devient :

$$P_A = \frac{4\,\pi\,N\,q^2}{9\,k} \qquad (3)$$

C'est l'approximation utilisée dans l'article (1). Nous allons la discuter dans un exemple pratique.

Application à la molécule ClH.

Les tables de LANDOLT [2] donnent la valeur de 1,3 cc pour P_A. Une seconde valeur égale à 1,08 est fournie par MOELWYN-HUGHES [3]. Si nous

utilisons ces valeurs pour calculer q au moyen de la formule (3), nous obtenons les résultats suivants :

$P_A = 1{,}3$; $q = 1{,}86\ e$ (e, charge électrique élémentaire)

$P_A = 1{,}08$; $q = 1{,}69\ e$

Ces résultats sont évidemment inacceptables, la valeur de q ne pouvant excéder la charge élémentaire ; par ailleurs, la valeur du moment dipolaire qui en résulterait serait plus de dix fois trop élevée. On conçoit la nécessité de chercher autre chose, quelle que soit la réserve que l'on fasse sur la précision avec laquelle P_A est déterminée.

Ce qui frappe ici, ainsi que dans d'autres cas du même genre, c'est donc la nécessité de remplacer la formule (3) par (2), ce qui conduit à une valeur de $d\mu/dR$ particulièrement élevée. Il semble que cette circonstance soit susceptible d'une interprétation assez simple. Il suffit de se reporter au calcul classique qui permet de corriger le moment dipolaire qR du moment induit provenant de la polarisation de l'ion chlore par le proton [7]. Ce calcul effectué avec l'approximation évidemment très grossière qui consiste à supposer les dimensions de l'ion très supérieures à la distance R, conduit à la valeur suivante du moment dipolaire :

$$\mu = q\, R \left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right) \qquad (4)$$

Rappelons pour mémoire, que bien qu'il n'y ait aucun doute sur la nécessité de cette correction, on n'en tient généralement pas compte à cause de la difficulté rencontrée pour obtenir une valeur acceptable pour la polarisabilité α. Il ne peut être, en effet, question d'utiliser la valeur donnée pour l'ion Cl^-, du fait de la pénétration importante du proton dans l'atmosphère électronique de Cl^-, ce qui se traduit encore par le fait que le moment induit surpasserait le moment réel.

La forme de (4) permet d'expliquer une rapide variation de μ avec R. La connaissance simultanée de μ qui est égal à 1,04 D et de $d\mu/dR$ calculé à l'aide de (2) nous permet d'obtenir les grandeurs de α et q. Nous obtenons ainsi :

$$\frac{R}{\mu}\,\frac{d\mu}{dR} = \frac{1 + 2\,\alpha/R^3}{1 - \alpha/R^3}$$

d'où :

pour $P_A = 1{,}3$; $\alpha/R^3 = 0{,}765$, soit : $\alpha = 1{,}61.10^{-24}$; $q = 0{,}72\ e$
$P_A = 1{,}08$; $\alpha/R^3 = 0{,}750$, soit : $\alpha = 1{,}57.10^{-24}$; $q = 0{,}68\ e$

Les valeurs que nous venons d'obtenir s'écartent évidemment d'une manière sensible de celles que l'on est habitué à admettre, mais elles semblent, *a priori*, assez cohérentes ; il est possible de s'en rendre compte d'une manière grossière en remarquant que dans le modèle électrostatique de l'atome, on peut considérer que la polarisabilité α est proportionnelle au volume, soit au cube du rayon. Si l'on prend alors pour R, le rayon $1{,}81.10^{-8}$ cm, admis pour l'ion Cl^-, on trouve dans le premier cas une polarisabilité égale à $3{,}2.10^{-24}$, alors que la valeur fournie par les tables est $3{,}60.10^{-24}$.

Les considérations qui précèdent ne tiennent pas compte du fait que le déplacement du noyau H relativement à l'atmosphère électronique entourant Cl est susceptible d'entraîner une variation de la polarisabilité α. Du point de vue de la théorie quantique de la liaison chimique, cela correspond à prendre en considération la variation avec la distance internucléaire du caractère ionique de la liaison, cette liaison étant représentée comme une hybridation des formes purement covalente et ionique. C'est de ce point de vue qu'il serait nécessaire de se placer pour pouvoir calculer une valeur acceptable de la polarisabilité.

En ce qui concerne les calculs précédents sur la liaison CH, on peut considérer que les modifications développées ci-dessus ne doivent pas apporter de changements notables ; en effet, en raisonnant sur le modèle classique, le fait que le pourcentage de caractère ionique de la liaison soit faible équivaut à dire que le noyau H a profondément pénétré dans l'atmosphère électronique de C, de sorte que la polarisabilité doit être négligeable, ce qui est encore confirmé par le fait que les valeurs obtenues pour les charges sont acceptables.

Application à la molécule H_2O.

Nous allons reprendre les mêmes considérations pour la molécule d'eau, en tenant compte de la polarisation de l'atome d'oxygène par les atomes d'hydrogène, pour rendre compte de la variation du moment dipolaire lors d'une déformation de la molécule.

Etudions, en premier lieu, le cas où le champ électrique f est dirigé suivant l'axe de symétrie, et utilisons les quantités X, x, y (fig. 1) pour définir la déformation. L'énergie potentielle de déformation s'écrit immédiatement, en introduisant les deux constantes de force k et D :

$$U = k(X \cos\theta + x)^2 + 2\,D(X \sin\theta + y)^2$$

Le moment électrique reste dirigé dans le sens du champ, et sa valeur s'écrit, compte tenu de l'effet de polarisation :

$$\mu = 2\,q\,R\left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right)\cos\theta$$

La déformation de la molécule lors de l'établissement du champ se calcule encore ici en écrivant que l'on a le minimum de l'énergie :

$$E = E_0 + U - f\mu$$

Il vient dans ces conditions :

$$\frac{\partial U}{\partial x} - f\frac{\partial \mu}{\partial x} = 2k(X\cos\theta + x) + 2qf\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)\cos\theta = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} - f\frac{\partial \mu}{\partial y} = 4D(X\sin\theta + y) + 2qf\left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right)\sin\theta = 0$$

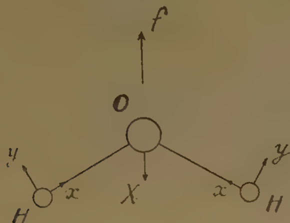


Fig. 1

Il est inutile d'écrire la relation relative à la variable X qui n'est pas indépendante des deux premières. On en déduit sans difficulté la valeur de la variation du moment, soit :

$$\delta\mu = \frac{\partial \mu}{\partial X}X + \frac{\partial \mu}{\partial y}x + \frac{\partial \mu}{\partial y}y$$

Soit, en tenant compte des relations écrites ci-dessus :

$$\delta\mu = 2q^2 f\left[\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{\cos^2\theta}{k} + \left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{\sin^2\theta}{2D}\right]$$

D'où enfin, l'expression de la polarisabilité principale suivant cet axe :

$$\gamma_x = 2q^2\left[\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{\cos^2\theta}{k} + \left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{\sin^2\theta}{2D}\right]$$

Considérons maintenant le cas où le champ électrique f est dirigé dans le plan de la molécule, normalement à son axe de symétrie. Dans ce cas, la molécule est soumise non seulement à une déformation, mais encore à une rotation d'ensemble tendant à amener l'axe de la molécule suivant le champ. On peut cependant considérer ce mouvement comme à peine ébauché (début de la courbe de LANGEVIN), de telle sorte que cette orientation doit être prise en considération au même titre que la première. Cependant, pour traiter commodément le problème, il est nécessaire de choisir une déformation exclusive de toute rotation d'ensemble; comme, de plus, en superposant une translation parallèle au champ il est possible d'annuler le déplacement de l'atome d'oxygène, on voit que la déformation considérée dépend d'un seul paramètre x (fig. 2).

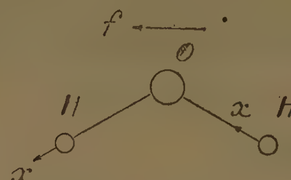


Fig. 2

L'énergie de déformation de la molécule s'écrit :

$$U = k x^2$$

En ce qui concerne le moment dipolaire, la composante qui nous intéresse est celle dirigée suivant le champ, qui est nulle au repos, et dont l'expression pour la molécule déformée s'écrit :

$$\mu' = 2qx\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)\sin\theta$$

Nous obtenons alors comme valeur de la déformation produite par le champ, celle donnée par :

$$\frac{\partial U}{\partial x} - f\frac{\partial \mu'}{\partial x} = 2kx - 2qf\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)\sin\theta = 0$$

La valeur de la polarisabilité suivant la direction du champ s'en déduit immédiatement, soit :

$$\gamma_y = 2q^2 f\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{\sin^2\theta}{k}$$

En ce qui concerne la polarisabilité atomique suivant le 3e axe, elle est évidemment nulle, de sorte que nous obtenons une valeur de la polarisabilité moyenne égale à :

$$\bar{\gamma} = \frac{2q^2}{3}\left[\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{1}{k} + \left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right)^2 \frac{\sin^2\theta}{2D}\right]$$

Nous allons discuter ces résultats en prenant les valeurs suivantes des quantités intervenant dans les calculs :

$R = 0{,}96.10^{-8}$ cm ; $\theta = 52°, 30$.
$k = 7{,}76.10^5$ dyn.cm ; $D = 0{,}69.10^5$ dyn. cm.
$\mu = 1{,}83.10^{-18}$ C.G.S. $P_A = 0{,}4$ (4) ou $0{,}61$ (5).

Il en résulte, en portant $\overline{\gamma}$ dans l'expression de $P_A = 4\pi N\overline{\gamma}/3$:

$$\frac{8\pi N}{9k} q^2 \left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right)^2 = \begin{cases} 0{,}21 \text{ pour } P_A = 0{,}4 \\ 0{,}42 \text{ pour } P_A = 0{,}61 \end{cases}$$

Nous en déduisons :

$$q\left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right) = \begin{cases} 0{,}65\, e, \text{ si } P_A = 0{,}4 \\ 0{,}92\, e, \text{ si } P_A = 0{,}61 \end{cases}$$

La valeur du moment dipolaire fournit par ailleurs :

$$q\left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right) = 0{,}33\, e$$

D'où en conclusion :

Pour $P_A = 0{,}4$; $q = 0{,}43\, e$; $\alpha = 0{,}22.10^{24}$

$P_A = 0{,}61$; $q = 0{,}505\, e$; $\alpha = 0{,}36.10^{21}$

Il est intéressant de constater que la seconde de ces valeurs de la charge électrique portée par l'atome d'hydrogène coïncide avec celle indiquée par BERNAL (6). Il semble donc que le modèle électrostatique utilisé fournisse une représentation cohérente des faits, et vienne compléter le modèle plus simple utilisé dans le cas de la liaison CH.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. BARRIOL et J. RÉGNIER. — Polarisation atomique et moment de la liaison CH, *J. de Chimie Physique*, 1952, tome **49**, p. 213.

(2) LANDOLT-BORNSTEIN. — *Tabellen*, 6 Auflage Band, 1, 3 Teil, p. 514.

(3) MOELWYN-HUGHES. — *Physical Chemistry*, Cambridge, 1940, p. 439.

(4) LANDOLT-BORNSTEIN. — *Tabellen*, *ibid.*, p. 514.

(5) MOELWYN-HUGHES. — *Ibid.*, p. 469.

(6) BERNAL. — Colloque C.N.R.S. C 2. *Journ. Chimie Physique*, 1953, tome III, n° 7-8.

(7) DEBYE. — *Polar Molecules*, Dover Publications, p. 60.

LES CONSTANTES DE LORD RAYLEIGH DES LIQUIDES ÉTALONS : DÉFINITIONS ET PRINCIPES DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

par A. ROUSSET et R. LOCHET

(Faculté des Sciences de Bordeaux)

Manuscrit reçu le 29-10-53

SOMMAIRE

Les constantes de Lord Rayleigh de certains liquides comme le benzène et l'éther prennent un nouvel intérêt depuis qu'on utilise ces liquides comme *étalons* dans la mesure de la turbidité des solutions de macromolécules. Depuis ces dernières années, les mesures *absolues* se sont donc multipliées. Comme les résultats de certaines mesures photoélectriques sont supérieurs de 50 % à ceux obtenus par les anciennes méthodes photographiques ou visuelles, leurs auteurs ont expliqué cet écart par l'oubli, dans ces mesures anciennes, de la *correction d'indice*. Le but de ce mémoire est de montrer que dans les méthodes visuelles ou photographiques, cette correction n'intervient pas en général. Nous avons été amenés à rappeler la définition des grandeurs, turbidité et constante de Lord Rayleigh, relatives à la diffusion moléculaire de la lumière.

INTRODUCTION

P. Debye (1) a montré que l'on peut déterminer les masses des macromolécules à partir des valeurs absolues des intensités diffusées par leurs solutions étendues ; cette méthode n'est devenue rapide que parce qu'on a pu remplacer la mesure absolue de l'intensité diffusée par des mesures relatives à partir de liquides étalons (benzène, éther) dont la constante de Lord Rayleigh était connue.

Une mesure de constante de Lord Rayleigh est un problème délicat de photométrie : entre autres difficultés, on y trouve la comparaison de deux brillances (ou de deux flux) dont le rapport peut atteindre un million. Ces mesures sont rares et leurs résultats assez dispersés. Nous avons publié (2) une étude critique des résultats des mesures anciennes (de 1925 à 1938) et récentes (depuis 1950) d'où il résulte que pour le benzène, par exemple, les résultats de toutes les mesures visuelles et photographiques confirmées par certaines mesures photoélectriques peuvent être groupées autour de la valeur ancienne de Cabannes et Daure (3) ($10{,}7 \times 10^{-6}$ cm^{-1} pour $\lambda = 546$ mμ), tandis que Carr et Zimm (4) ont obtenu par détection photoélectrique une valeur nettement plus forte ($16{,}3 \times 10^{-6}$ cm^{-1}) confirmée par d'autres auteurs (5) opérant avec des détecteurs analogues.

Nous avons montré (2) que ni les arguments tirés d'une confrontation avec les valeurs prévues par la formule d'Einstein-Smoluchowski correctement interprétée, ni ceux d'une vérification expérimentale sur les solutions de saccharose, ne permettaient de trancher le différend.

Cependant, les valeurs de Carr et Zimm ont été adoptées par de nombreux physico-chimistes qui utilisent des montages à cellule photoélectrique. En effet, Carr et Zimm (4) ont été les premiers à montrer que dans de tels montages, il fallait effectuer une *correction d'indice* et Zimm a fait remarquer par la suite (6) qu'aucun de leurs prédécesseurs ne l'avait signalée. *Tandis que dans les mesures visuelles ou photographiques on est amené à comparer des brillances, dans les montages photoélectriques on compare des intensités :* il est évident qu'une source d'intensité fixée, placée dans un liquide, envoie sur une cellule photoélectrique un flux qui dépend entre autre chose de l'indice du liquide et de la forme du dioptre qui limite la cuve, mais on n'a pas le droit d'en conclure que toutes les mesures photographiques où l'on n'a pas fait la correction d'indice comportent une erreur systématique importante conduisant à des valeurs trop faibles d'un tiers.

Le but de cette publication est de montrer que dans les méthodes visuelles ou photographiques, cette correction n'intervient pas en général. Nous avons cru utile de la compléter en rappelant les définitions des grandeurs (turbidité et constante de Lord Rayleigh) relatives à la diffusion de la lumière.

TURBIDITÉ ET CONSTANTE DE LORD RAYLEIGH

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un fluide transparent homogène, une partie de l'énergie qu'il transporte est diffusée dans toutes les directions ; dans le cas d'un liquide pur, dont les molécules sont optiquement isotropes, cette diffusion s'explique par les fluctuations locales de densité dues à l'agitation thermique ; elle se traduit par une absorption non sélective ; le coefficient d'extinction apparente

ou « *turbidité* τ » pourra donc caractériser la diffusion moléculaire des différents fluides.

Pour un observateur latéral, regardant à angle droit du faisceau incident, la trace de ce faisceau apparaît sur fond noir avec une certaine brillance b ; pour une même radiation, b et τ sont étroitement liés. La brillance b est proportionnelle à l'éclairement reçu E et à la profondeur du faisceau h. La constante de LORD RAYLEIGH R, définie par $R = \frac{b}{hE}$, peut à son tour caractériser le liquide au point de vue de la diffusion moléculaire de la lumière.

Avec les liquides purs, la turbidité est trop faible pour que la mesure de l'absorption non sélective conduise à une valeur précise de τ. Au contraire, la brillance du faisceau diffusé peut être mesurée avec précision. *Lorsqu'elle est correctement interprétée, la valeur de la constante de Lord Rayleigh R qu'on en déduit est liée très simplement à la turbidité :* $\tau = 16/3\ \pi R$.

Supposons le fluide, homogène (liquide pur ou solution) partagé en volumes élémentaires ΔV de dimensions petites devant la longueur d'onde de la lumière incidente, mais renfermant un nombre de molécules suffisamment élevé pour que les lois de la thermodynamique statistique y soient applicables. Sous l'action du champ extérieur $\vec{F}$, ce volume se polarise et prend un moment induit moyen $\vec{M}$ donné par :

$$\vec{M} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}\vec{F}\ .\ \Delta V$$

Mais sous l'effet des fluctuations de densité (ou de concentration), la constante diélectrique peut s'écarter spontanément d'une quantité $\delta\varepsilon$ de sa valeur moyenne ε_0 ; il en résulte pour le moment $\vec{M}$ une fluctuation :

$$\delta\vec{M} = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi}\vec{F}\ .\ \Delta V$$

Si le champ $\vec{F}$ est périodique ($f = F\cos\omega t$), les moments $\vec{M}$ et $\delta\vec{M}$, analogues à des doublets de HERTZ rayonnent dans tout l'espace ; les vibrations dues aux moments $\vec{M}$ des différents volumes élémentaires se détruisent par interférences (sauf dans la direction de propagation) et on ne doit considérer que le champ électromagnétique créé par les doublets incohérents $\delta\vec{M}$. D'après la formule de HERTZ, l'amplitude de la vibration envoyée à la distance $OA = r$ dans une direction inclinée de θ sur $\delta\vec{M}$ (fig. 1) est donnée par :

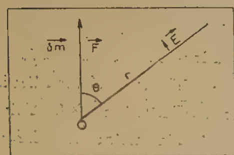


Fig. 1.

$$E = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r}\ .\ \delta M \sin\theta = \frac{\pi}{\lambda^2 r}\ .\ \delta\varepsilon\ .\ \Delta V\ .\ F\sin\theta$$

et l'énergie transportée par seconde et par cm² au voisinage du point A est égale au flux du vecteur de POYNTING soit :

$$\frac{c}{8\pi}E^2 = \frac{\pi c}{8\lambda^4 r^2}\overline{(\delta\varepsilon)^2}\ .\ (\Delta V)^2\ .\ F^2\sin^2\theta$$

d'où, dans la partie de l'espace comprise entre les deux cônes d'angles au sommet θ et $\theta + d\theta$, le flux élémentaire rayonné :

$$d\varphi = \frac{\pi c}{8\lambda^4 r^2}\overline{(\delta\varepsilon)^2}(\Delta V)^2 F^2\sin^2\theta \times 2\pi r^2\sin\theta\, d\theta$$

et enfin pour tout l'espace :

$$\varphi = \int_0^\pi d\varphi = \frac{\pi^2 c}{4\lambda^4}\overline{(\delta\varepsilon)^2}(\Delta V)^2 F^2\int_0^\pi(1 - \cos^2\theta)\sin\theta\, d\theta$$

$$= \frac{\pi^2 c}{3\lambda^4}\overline{(\Delta V)^2}\ (\delta\varepsilon)^2\ F^2$$

Supposons polarisé le faisceau incident : son flux Φ à travers 1 cm² est égal à $\frac{c}{8\pi}F^2$; sous une épaisseur dx, il rencontre $\frac{dx}{\Delta V}$ volumes élémentaires et perd le flux :

$$d\varphi = \frac{\pi^2 c}{3\lambda^4}\Delta V\ .\ \overline{(\delta\varepsilon)^2}\ F^2\, dx$$

d'où *le coefficient d'extinction apparente*, ou *turbidite* τ :

$$\tau = \frac{d\varphi}{dx} / \varphi = \frac{8\pi}{3\lambda^4}\overline{(\delta\varepsilon)^2}\ .\ \Delta V$$

Suivant qu'il s'agira des fluctuations de densité d'un fluide pur ou de concentration d'une solution, la thermodynamique statistique permettra de relier $\overline{(\delta\varepsilon)^2}\,\Delta V$ au coefficient de compressibilité isotherme ou à la pression osmotique et donc d'expliciter la valeur de la turbidité τ.

Supposons maintenant que l'angle θ soit égal à 90°. *Si le milieu entre O et A est optiquement homogène,* on peut remonter très simplement de l'éclairement produit en A à l'intensité I, dans la direction OA, de la source de petite dimension placée au point O :

$$I = \frac{\pi^2}{\lambda^4}\frac{F^2}{2}(\Delta V)^2\ \overline{(\delta\varepsilon)^2}$$

On définit la *constante de Lord Rayleigh R* comme le quotient de l'intensité d'un cm³ du volume diffu-

sant par l'éclairement qu'il reçoit en lumière *naturelle* :

$$R = \frac{I}{\Delta V\, F^2} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\,\overline{(\delta\varepsilon)^2}\,\Delta V$$

et l'on voit que *dans ces conditions*, la constante de LORD RAYLEIGH en lumière incidente naturelle R et la turbidité τ sont liées par :

$$\tau = \frac{16}{3}\pi R$$

MESURE ABSOLUE DE LA CONSTANTE DE LORD RAYLEIGH

La mesure de la constante de LORD RAYLEIGH se ramène à celle de l'intensité dans la direction OA de 1 cm³ du volume diffusant ($I/\Delta V$) et à celle de l'éclairement en lumière naturelle $E = F^2$ du fluide au point O. Nous indiquerons comment on effectue ces mesures avec les différents montages (photoélectriques et photographiques) et en nous référant à la définition de R, nous chercherons pour chaque montage s'il faut corriger ou non les indications des récepteurs (cellules ou plaques sensibles).

Montages photoélectriques.

1° *Mesure de* I.

Une cellule placée au point A mesure l'éclairement moyen en ce point. Si l'on suppose que les rayons issus de O et tombant sur la cellule n'ont subi aucune déviation par réfraction, on remonte très simplement de l'éclairement E au point A à l'intensité I du volume placé en O ; si $OA = r$, $I = r^2E$.

Il en est bien ainsi si le fluide diffusant est un gaz dont l'indice diffère peu de celui du milieu extérieur ou s'il s'agit d'un liquide observé à travers un dioptre sphérique centré sur O.

Dans le cas d'un liquide, si la face d'observation interposée entre O et A est un *dioptre plan*, l'éclairement reçu au point A *diffère* de celui que créerait la même source d'intensité I placée dans l'air à la même distance *r*. CARR et ZIMM [4] ont montré que les corrections qu'il faut faire subir à l'éclairement au point A (ou au flux reçu par la cellule) pour en déduire une valeur correcte de l'intensité I sont de deux sortes : *une correction d'indice* et *une correction de volume*. Elles dépendent entre autre chose des distances respectives r' et r du point O, au dioptre et au point A. Si la cellule est suffisamment éloignée du point O ($r' \ll r$), elle ne reçoit que des rayons sensiblement parallèles et le facteur de correction de volume tend vers 1 (correction nulle) tandis que le facteur de correction d'indice tend vers n^2 (n : indice du liquide diffusant).

2° *Mesure de E.*

La mesure de l'éclairement incident E au point O en lumière naturelle peut se faire directement en recevant tout le flux incident sur la même cellule photoélectrique placée sur le prolongement du faisceau incident et en le rapportant à 1 cm² de la section de ce faisceau dans le plan du point O. Comme la cellule reçoit alors un flux beaucoup plus élevé que dans la mesure de I, on est amené à placer sur le faisceau incident un système réducteur étalonné avec précision pour se ramener aux conditions d'utilisation correctes du photomètre (systèmes de polariseurs, coins absorbants, etc.). Un type de réducteur commode est celui basé sur des réflexions vitreuses multiples [7] ; il renvoie à 90° du faisceau incident, donc au point A, une fraction très faible mais connue du flux incident.

On peut aussi substituer au liquide diffusant une surface diffusante orthotrope (magnésie par exemple) inclinée à 45° sur le faisceau incident : elle constitue un étalon secondaire dont l'intensité dans la direction OA, qui est liée très simplement à l'éclairement incident au point O, peut être comparée directement à celle du liquide diffusant. Ces intensités sont encore très différentes (*) et leur comparaison au moyen du photomètre photoélectrique nécessite l'emploi d'un système réducteur de flux étalonné.

Si la surface diffusante orthotrope (magnésie) est immergée dans la cuve remplie du liquide diffusant (benzène) (et si on a mesuré dans ces conditions son facteur de diffusion), le rapport des flux reçus par la cellule avant et après interposition de la magnésie est égal au rapport I/I' des intensités du benzène et de la magnésie *quelle que soit la forme du dioptre que constitue la face d'observation*. On passe ensuite facilement de l'intensité I' à l'éclairement E (voir le paragraphe suivant). Seule reste la correction de volume ou, ce qui revient au même, la détermination par des considérations d'optique géométrique du volume réel du benzène dont la diffusion atteint la cellule. Enfin, si le faisceau incident n'est pas parallèle, l'éclairement varie d'un point à l'autre du volume éclairé ; en déplaçant la lame de magnésie parallèlement à elle-même, on peut déduire la valeur moyenne de l'éclairement à

(*) Par exemple, une cellule photoélectrique de surface 1 cm² placée en A à 31 cm de O, donc vue du point O sous un angle solide de 10^{-3} stéradian ne recevrait que la fraction $\sqrt{2}/2\pi \times 10^{-3} = 1/4.000$ du flux total reçu et sensiblement renvoyé par la magnésie dans tout l'espace ; c'est un flux environ 10^5 fois plus élevé que celui que la même cellule recevrait de 1 cm³ de benzène uniformément éclairé par le même flux en lumière indigo du mercure.

partir de la courbe de variation du courant de la cellule avec la position de la lame [Blaker, Badger et Gillmann ([8]).]

Montages photographiques ou visuels.

A cause de la faible brillance de la trace du faisceau incident, les mesures visuelles ne sont rendues possibles que par l'emploi d'un photomètre sans écran diffusant : on sait que pour un objectif déterminé, sa brillance uniforme ne dépend que de la brillance de l'image de la source que l'on forme sur l'œilleton. Dans les montages photographiques, pour un objectif déterminé travaillant sous une ouverture constante, l'éclairement de l'image photographique varie aussi comme la brillance de l'image.

Dans ces deux types de montages, on a donc intérêt à augmenter la brillance du faisceau diffusé ; on adopte une source de grand éclat, comme l'arc au mercure, dont on forme l'image dans la cuve à diffusion avec un condenseur de grande ouverture ; on augmente la profondeur éclairée en observant en bout l'image de la lampe.

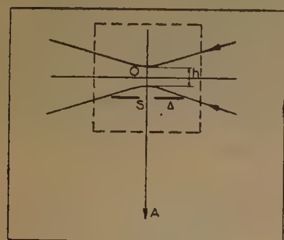


Fig. 2.

Prenons d'abord le cas des *gaz*. Soit (fig. 2) S la surface apparente dans la direction OA, du volume diffusant, limitée par exemple par le diaphragme Δ et soit h la profondeur éclairée. Si dans la définition de R nous remplaçons ΔV par la valeur hS, il vient :

$$R = \frac{I}{\Delta V.E} = \frac{I}{ShE} = \frac{b}{hE}$$

où b désigne la brillance du diaphragme Δ dans la direction OA et E l'éclairement incident au point O.

Plaçons en O une surface diffusante orthotrope (magnésie) (fig. 3) inclinée à 45° sur le faisceau incident ; soit k son facteur de diffusion, le diaphragme Δ prend une brillance b' donnée par :

$$b' = \frac{k E \sqrt{2}}{2\pi}$$

L'élimination, entre R et b', de l'éclairement commun E conduit à :

$$R = \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \cdot \frac{b}{b'} \cdot \frac{k}{h} \qquad (1)$$

et du point de vue photométrique, si la constante k est connue, la mesure de la constante de Lord Rayleigh R se réduit à la mesure du rapport des brillances b et b' du diaphragme Δ. Ce rapport est aussi égal à celui des éclairements de ses images photographiques. L'étude densitométrique des plages photographiques, permet de remonter aux éclairements, puis aux brillances. On trouvera dans le mémoire de de Vaucouleurs ([9]) une description détaillée et une critique pertinente de cette méthode.

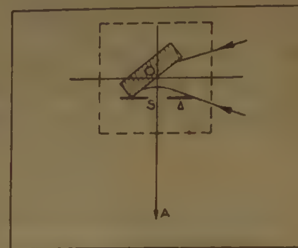


Fig. 3.

Supposons maintenant que le volume diffusant limité par le diaphragme Δ soit placé dans un liquide d'indice n et soit b la brillance du diaphragme dans la direction OA. Au coefficient de transmission près, la brillance de l'image photographique de ce diaphragme n'est plus b, mais $\frac{b}{n^2}$ et l'éclairement de l'image photographique est divisé par n^2. Mais si, à son tour, *le bloc de magnésie est immergé dans la cuve à diffusion* et si b' est alors la brillance du diaphragme dans la direction OA, la brillance de l'image photographique du diaphragme n'est plus b', mais $\frac{b'}{n^2}$ et le rapport des éclairements de deux images de Δ conduit à une valeur correcte de R : *cette conclusion est indépendante de la forme des dioptres qui limitent la cuve du côté incident et diffusé.*

Mais, dans certains montages photographiques (de Vaucouleurs, par exemple), on substitue au liquide diffusant (benzène) et à sa cuve le bloc de magnésie qui se trouve ainsi placé dans l'air. Si la cuve n'est pas limitée du côté incident par un dioptre sphérique centré sur O, l'image de la source n'est plus au point sur la magnésie et l'on ne peut rien conclure quant à l'éclairement de cette surface diffusante. En agissant sur le condenseur, ou sur la source, ou en interposant sur l'incident une cuve à faces parallèles remplie de benzène, on ramène l'image de la source au point O.

Supposons tout d'abord qu'*après le réglage, on ait ramené l'angle solide du faisceau incident au point O à la même valeur dans le cas de la magnésie que dans le cas du benzène.* L'éclairement de la magnésie, qui varie comme la brillance de l'image de la source, n'est plus celui du benzène, mais est réduit dans le rapport $1/n^2$. Par contre, la brillance

de l'image photographique est égale à celle du diaphragme Δ placé dans l'air ; elle est donc n^2 fois plus grande que lorsque, à éclairement égal, la magnésie et le diaphragme sont photographiés immergés dans le benzène. En conclusion, *si l'ouverture du faisceau incident est conservée, la brillance de l'image du diaphragme éclairée par la magnésie est la même que la magnésie soit ou non immergée dans le benzène, et l'application de la formule (1) est correcte.*

On voit alors que si la face d'entrée de la cuve est limitée par un dioptre sphérique centré sur O, d'une part on n'a pas à modifier le montage du faisceau incident quand on substitue à la cuve le bloc de magnésie, d'autre part le faisceau incident conservant son ouverture, la formule (1) reste valable quelle que soit la forme de la face de sortie de la cuve.

En définitive, la correction d'indice doit intervenir seulement si la face d'entrée étant plane, l'ouverture du faisceau incident mesurée en O se trouve modifiée par la substitution de la magnésie au liquide diffusant.

En examinant les montages dont nous possédons des schémas précis, on s'aperçoit que la plupart des expérimentateurs ont pu, avec raison, négliger la correction d'indice. J. Cabannes et P. Daure [3], dans leur comparaison du benzène au chlorure d'éthyle gazeux, ont ramené la convergence du faisceau incident à la même valeur par l'emploi d'une lentille auxiliaire ; la mesure absolue sur le chlorure d'éthyle de P. Daure n'entraînait aucune correction d'indice.

Dans le montage de Peyrot [10], le réducteur (ici un prisme à réflexion totale) était immergé dans la même cuve liquide que le benzène.

Le montage de de Vaucouleurs [9] paraît enfin échapper à la critique générale de Zimm : l'ouverture du faisceau incident n'est pas limitée par la monture de l'objectif qui projette la source dans le benzène et sur la lame de magnésie, mais par un diaphragme placé devant la cuve liquide (ou la magnésie) et *qui reste largement couvert dans les deux cas.* La présence d'un tel diaphragme s'impose dans la plupart des montages (photographiques ou même photoélectriques) si l'on veut nettement délimiter le faisceau incident et diminuer la lumière parasite.

CONCLUSION

La divergence des constantes de Lord Rayleigh ne peut donc s'expliquer par une erreur systématique dans les méthodes photographiques anciennes et récentes ou dans la méthode photoélectrique de Blaker, Badger et Gillmann [8]. Il reste cependant que les différences entre les valeurs obtenues par une même méthode sont plus importantes que la limite de l'erreur prévue par les différents auteurs. De nouvelles mesures par différentes méthodes sont encore nécessaires pour qu'après avoir choisi une valeur « moyenne », on puisse fixer avec certitude la limite de l'erreur possible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Debye. — *J. Applied Phys.* (1944) **15**, 338 ; *J. Phys. and Colloid Chem.* (1945), **51**, 18.

(2) A. Rousset et R. Lochet. — *J. of Polymer Science* (1953), **10**, 319.

(3) J. Cabannes et P. Daure. — *Comptes Rendus* (1927), **184**, 520.

(4) C. I. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1616.

(5) B. Brice, M. Halwer et R. Speiser. — *J. Opt. Soc. Am.* (1950), **40**, 768.
P. Doty et R. Steiner. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1218.

(6) B. H. Zimm. — *J. of Polymer Science* (1953), **10**, 351.

(7) R. F. Stamm et P. A. Button. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1304.

(8) R. H. Blaker, R. M. Badger et T. S. Gillmann. — *J. Phys. and Colloid Chem.* (1949), **53**, 794.

(9) De Vaucouleurs. — *Annales de Physique* (1950), **5**, 213.

(10) P. Peyrot. — *Annales de Physique* (1930), **9**, 225.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISPERSION PROTÉGÉE DU CHROMATE D'ARGENT PAR LA GÉLATINE

par Serge COMBET et Fatima HAMDIKEN
Laboratoire de Chimie-Physique, Institut de Chimie, Montpellier

Manuscrit reçu le 30-10 53

SOMMAIRE

Etude de la dispersion protégée de sels peu solubles d'argent par la gélatine. Cas du chromate d'argent. Influence de diverses variables : concentration pH, température et nature de la gélatine. Comparaison avec divers résultats antérieurs.

Dans un article antérieur ([1]), nous avons rappelé la définition de la dispersion protégée et indiqué nos premiers travaux sur le système gélatine-sélénite d'argent. Nous avons entrepris une étude plus systématique sur la dispersion protégée du chromate d'argent, les études déjà parues sur ce sujet étant généralement fragmentaires ou destinées uniquement à l'interprétation des anneaux de Liesegang. Nos recherches confirment l'influence de la nature de la gélatine et nous établissons l'incidence des variations de concentration du sol, de son pH et de sa température sur le seuil. Ces résultats nous aideront à éclaircir ultérieurement le mécanisme du phénomène de protection.

1. Méthodes expérimentales. Observations générales.

La méthode est sensiblement celle déjà exposée à propos du système gélatine-sélénite d'argent. On prépare ainsi des séries de mélanges du sol de gélatine avec du chromate de potassium et du nitrate d'argent en normalités croissantes et de rapport constant dans la même série (généralement, ce rapport est égal à l'unité). Rappelons que les sols de gélatine utilisés sont filtrés à chaud et confectionnés juste avant la préparation de la série de mélanges, sinon on réalise une conservation temporaire au frigidaire à 0°. La concentration de ces sols est exprimée en grammes de gélatine séchée à l'air pour 100 gr. d'eau. Nous avons d'ailleurs déterminé la teneur de ces gélatines en humidité :

Gélatine TM II	15,5 %
Gélatine TM II E	16,5 %
Gélatine Kodak	13,2 %

Le sol étant maintenu à la température t^{o} est rapidement mélangé aux réactifs et le mélange est reporté au thermostat à t^{o}, généralement 40°. Dans l'expression des résultats, les concentrations en gélatine indiquées sont celles des sols avant mélange des réactifs. Pour la gélatine, toute unité de concentration est arbitraire ; nous conservons donc celle indiquée plus haut puisque la dilution par addition de réactifs est constante.

Pour les basses concentrations en réactifs, le sol obtenu après mélange est jaune clair et limpide (couleur des ions chromates en solution aqueuse), puis quand ces concentrations s'accroissent, le sol devient rouge limpide et enfin apparaît un précipité réparti dans toute la masse de l'échantillon. Nous définissons ainsi le seuil de coloration et le seuil de précipitation, exprimés par la normalité des réactifs pour laquelle ils apparaissent. Par suite du changement du spectre d'absorption et de la précipitation assez nette, nous n'avons pas substitué la détermination photométrique ([1]) de l'opacité des échantillons à l'observation turbidimétrique visuelle, contrairement à un auteur ([2]) qui a effectué de la photométrie hétérochrome dans le même cas.

Stabilité du phénomène.

Dans le cas du système gélatine-sélénite d'argent, nous avons observé une très bonne stabilité des mélanges envisagés. Ici, elle est aussi bonne si on a soin de faire le premier examen une demi-heure ou une heure après la préparation. Dans ces conditions, on n'observe aucun changement ni dans la coloration ni dans l'état de précipitation des échantillons même pendant une période de 72 heures, le sol étant maintenu à l'état liquide ou non.

Enfin, le système n'est pas assez sensible à la lumière pour qu'il soit nécessaire d'opérer dans l'obscurité. Une exposition d'une demi-heure en pleine lumière solaire ferait commettre une erreur de 10 % environ sur les concentrations des seuils.

La reproductibilité des phénomènes est excellente.

2. Résultats avec une gélatine donnée.

Nous avons opéré avec une gélatine Touzart et Matignon spéciale purifiée (TM II). Plusieurs études ont été faites sur cette gélatine :

a) *Variation du seuil en fonction de la concentration du sol en gelatine.*

Toutes les séries sont conservées à 40° et les électrolytes employés en concentrations équivalentes. Nous avons utilisé une gamme de concentrations aussi étendue que possible soit de 0,05 % à 6 %, étant limités d'une part par la grande viscosité des solutions concentrées rendant le mélange difficile et irrégulier, d'autre part par l'incertitude sur la valeur réelle de la concentration dans les sols où elle est trop faible. En effet, on connaît l'adsorption des protéines aux interfaces ([3], [4], [5], [16]), et plus spécialement aux interfaces air-eau, la formation de véritables films de gélatine a été montrée et étudiée ([6]). Ces phénomènes ont certainement une grande importance dans le comportement des sols dilués et dans les diverses manipulations de dilution utilisées à la préparation et qui sont fondées sur le postulat de l'homogénéité de la solution.

Voici les valeurs des seuils dont la reproductibilité est très bonne :

La figure 1 traduit cette variation.

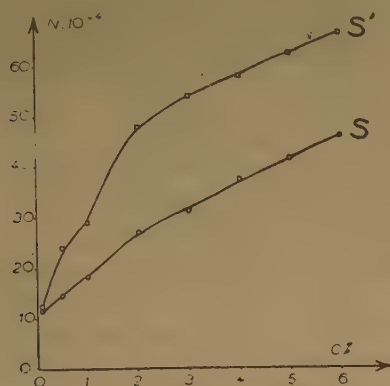


Fig. 1.

Concentration en %	Seuil de coloration S (10⁻⁴ N)	Seuil de précipit. S' (10⁻⁴ N)
6	45,8	66,6
5	41,6	62,5
4	37,5	58,3
3	31,3	54,1
2	27,0	48,0
1	18,7	29,2
0,5	14,5	24
0,1	11,5	12,5
0,05	11,5	12,5
0,01	9,36	9,36

Les seuils croissent régulièrement avec la concentration en gélatine et vers les basses concentrations. L'écart entre S et S' diminue rapidement, pour finalement s'annuler avec les solutions les plus diluées. Avant même de tenter une interprétation des phénomènes, remarquons que le seuil de coloration S correspond vraisemblablement à la formation de chromate d'argent rouge à l'état très dispersé et peut-être monomoléculaire, tandis que le seuil de précipitation S' indique la formation d'agglomérats plurimoléculaires. Nous considérons donc S comme la grandeur chimiquement importante marquant la limite de ce que nous avons appelé la dispersion protégée (ou solubilité apparente) ; S' n'indique qu'une étape dans l'évolution de la précipitation.

b) *Influence de la température.*

Nous avons envisagé la question sous deux angles différents :

— variation de la température de préparation, celle de conservation des échantillons avant examen étant toujours de 40° C et les sols de gélatine étant toujours préparés à 40° C. Nous avons eu les résultats suivants :

Température de préparation ...	25°	40°	55°	70°
Valeur de S pour c = 0,05 % ..	11,5	11,5	—	11,5
1 %	18,7	18,7	18,7	23
6 %	—	46	48	52

— toutes les séries d'échantillons étant préparées à 40° C, on fait varier la température à laquelle elles sont conservées. On a déjà observé que le seuil était le même pour deux séries identiques conservées l'une à 40° et l'autre à la température ambiante ; l'influence de la température de conservation semble donc minime. En effet, par conservation à 25°, 40°, 50° et 60°, on n'observe aucune modification notable.

c) *Influence d'un excès d'un des réactifs.*

Nous avons répété la préparation d'échantillons des divers mélanges avec un excès de 100 % de chromate de potassium par rapport à la valeur théorique. On obtient ainsi les courbes de la figure 2. Le seuil est donc considérablement abaissé. Les ordonnées sont exprimées en concentration de nitrate d'argent. Les courbes en pointillé indiquent la valeur des seuils sans excès de chromate de potassium.

Quelques essais qualitatifs nous ont montré que le seuil S (et S') était aussi abaissé par un excès de nitrate d'argent. Avec un excès de 100 % de

nitrate d'argent, on obtient les nombres du tableau suivant qui sont exprimés en concentration de chromate :

Concentr. du sol en gélatine	4 %	2 %	1 %
S.(10^{-4} N)	20,8	16,6	12,5
S'(10^{-4} N)	39,6	31,3	23

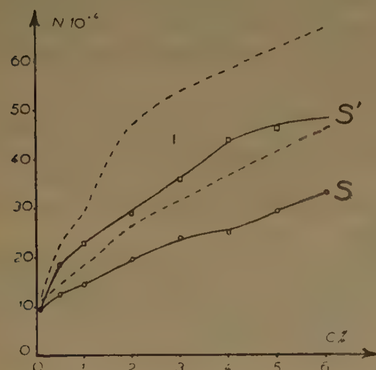


Fig. 2.

Avec la gélatine Kodak, les seuils S et S' sont nettement séparés et considérablement plus élevés qu'avec les deux autres produits. La figure 3 résume ces trois séries de mesures.

Un examen de ces courbes fait ressortir un point intéressant : aux basses concentrations, elles convergent sensiblement vers une valeur commune. La figure 4 montre parfaitement cette convergence et le seuil paraît même atteindre une limite à peu près indépendante de la concentration en gélatine et de la nature de celle-ci. En effet, la grandeur des erreurs expérimentales possibles permet de

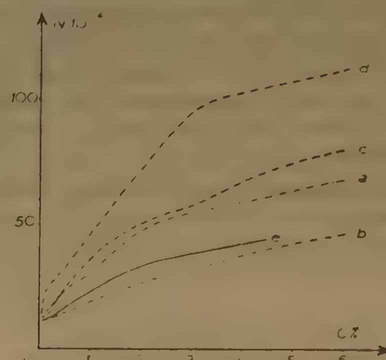


Fig. 3.

a : S' pour TM II
b : S pour TM II
c : S pour Kodak
d : S' pour Kodak
e : S pour TM E

considérer que les trois courbes sont confondues dès la concentration de 0,05 % en gélatine. Enfin, également aux basses concentrations (0.1 %), il n'y a plus de mélanges rouges et limpides pour aucune gélatine : S et S' sont confondus.

3. Influence de la nature de la gélatine.

Comme nous avions noté une variation du seuil dans le cas du sélénite d'argent suivant que l'on opérait avec une gélatine ou avec une autre, nous avons déterminé soigneusement le seuil S pour deux autres gélatines. L'une de celles-ci n'est autre que la gélatine TM II utilisée ci-dessus que nous avons débarrassée de ses impuretés minérales par une électrodialyse soignée (gélatine TM II E). Enfin, l'autre fait partie d'un lot de gélatine purifiée fournie par les Etablissements Kodak.

Gélatine	Cendres	Ions chlore	pH à 1 %	pH_1
TM II	0,1 %	0,029 % ± 0,001	5,6	4,9
TM II E	négligeables pratiquement		5,0	5,0
Kodak	0,04 %	0,030 % ± 0,002	4,75	4,75

Les seuils obtenus avec ces produits sont bien différents les uns des autres. C'est ainsi qu'avec la gélatine TM II E, le seuil S est confondu avec S' : les mélanges sont jaunes et limpides jusqu'à la concentration S et tout de suite après, ils sont rouge sombre et troublés par le précipité de chromate d'argent. Ce seuil unique est partout légèrement supérieur au seuil S obtenu avec la gélatine TM II.

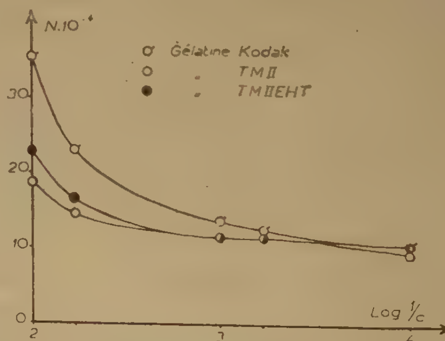


Fig. 4.

4. Variations du seuil avec le pH.

Etant donné l'importance spéciale de la concentration des ions hydrogènes dans les propriétés des sols de gélatine et des polyélectrolytes en général, il nous a paru intéressant d'étudier la variation du seuil de dispersion protégée avec le pH du sol de gélatine. Dans ce but, un grand volume de sol à 1 % de gélatine TM II a été divisé en plusieurs fractions dont le pH a été ajusté par des additions d'acide nitrique ou de potasse. Avec chaque fraction, on a préparé les séries d'échantillons habituelles. Les résultats sont consignés ci-dessous et l'allure de la variation est donnée par la courbe de la figure 5 :

pH	2,50	3,05	3,95	4,95	5,70	6,47	7,42	8,40	9,75
S(10^{-4} N)	114	76	45,5	23	19	16,5	17	16,5	23

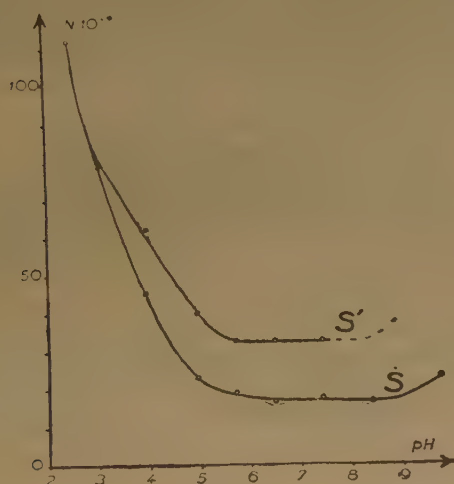


Fig. 5.

Il apparaît un minimum de protection net et assez étendu ; de pH 5,5 environ à pH 8,5, le seuil reste sensiblement constant. L'étude vers des pH plus élevés est rendue impossible par la précipitation de l'hydroxyde d'argent et vers les pH plus hauts, on peut craindre une hydrolyse rapide de la gélatine et de plus, comme nous le verrons, on s'y trouve en présence de systèmes ioniques différents.

5. Discussion.

Plusieurs auteurs ont étudié l'action protectrice de la gélatine dans des cas analogues aux nôtres. Ainsi, dans l'étude préliminaire que nous avons effectuée sur le sélénite d'argent, nous traçons une courbe de variation du seuil de précipitation en fonction de la concentration des sols de gélatine qui est tout à fait semblable à celle donnée par deux auteurs dans le même cas (7). Cependant, ceux-ci notent contrairement à nous que le seuil est à peu près indépendant de la qualité de la gélatine.

Pour le chromate d'argent, on trouve un plus grand nombre d'études. BOLAM et DONALDSON (8) donnent des courbes de variation du seuil de précipitation en fonction de la concentration de la gélatine qui ont exactement l'allure des nôtres et s'accordent assez bien avec nos résultats concernant la gélatine TM II. GANGULY (2) a fait une étude sur un domaine de concentrations trop étroit pour que l'on puisse effectuer une comparaison. Néanmoins, tout ceci établit que la dispersion protégée est, dans les cas étudiés, un phénomène stable et augmentant régulièrement d'intensité avec la concentration de gélatine, quelle que soit celle-ci.

Avec d'autres observateurs (7, 9), on constate que le seuil s'élève avec la température de préparation des mélanges. Mais il faut remarquer que dans tous les cas, la variation est d'autant plus accentuée que la concentration en gélatine est plus élevée. Envisageons des interactions entre certains groupements de la chaîne peptidique et les ions en solution, sans autrement préciser ces interactions pour l'instant. On peut penser qu'aux concentrations assez élevées en gélatine, l'influence de ces groupements se fait relativement moins sentir qu'aux concentrations plus basses : les « molécules » de gélatine sont beaucoup moins indépendantes, peut-être même certains groupements immobilisés par des liaisons de chaîne à chaîne et les chaînes polypeptidiques très certainement repliées ou pelotonnées (10, 13). Ceci serait en accord avec la non-linéarité des diagrammes « seuil-concentration en gélatine » (fig. 1 et 3). Il est naturel de penser que l'agitation thermique intervient pour détruire cet état d'agrégation (11) et libérer des groupements actifs. Si on considère par exemple que le coefficient de température de la viscosité croît avec la concentration en gélatine (12), on prévoit qu'une même élévation de température aura moins d'effet sur une solution diluée où les « molécules » sont presqu'indépendantes que sur une solution concentrée. Et ceci s'accorde avec notre remarque précédente concernant l'action de la température sur le seuil.

Nous donnerons prochainement une discussion étendue de la variation du seuil avec le pH. Pour l'instant, constatons qu'elle est souvent signalée (8, 14) par des résultats conformes aux nôtres quoique moins complets : DESAI et NAIK trouvent un minimum de protection pour pH 5,75 (voir fig. 5). Nous pouvons également, avec la courbe de la figure 5, prévoir les résultats obtenus dans l'étude des anneaux de LIESEGANG en fonction du pH

de la gélatine dans lesquels on les forme ([15]), la distance entre deux mêmes anneaux successifs y suivant en gros les variations du seuil S.

Dans l'état actuel de nos recherches, nous ne pouvons discuter l'influence de la nature de la gélatine. Nous avons constaté nettement cet effet aussi bien avec le chromate d'argent qu'avec le sélénite d'argent et avec une importance du même ordre dans chaque cas. Jusqu'ici, cette influence n'est pas signalée ([7], [8], [9]), mais les auteurs ont certainement expérimenté sur des gélatines très voisines. Pour DESAI et NAIK ([14]), les variations observées sont dues aux pH différents des divers sols. Effectivement, si on cherche quelle serait la valeur du seuil de la gélatine TM II 1 % à pH 5,0, on trouve $S = 23.10^{-4}$ N et pour le sol à 1 % de gélatine TM II E qui a le même pH, l'expérience donne $S = 22,9.10^{-4}$ N. De même à pH 4,75, le seuil pour la gélatine TM II est de 26.10^{-4} N et pour la gélatine KODAK $S = 35,6.10^{-4}$ N. Si pour deux gélatines aussi voisines que TM II et TM II E, le seuil ne semble dépendre que du pH, un autre facteur différencie certainement les gélatines TM II et KODAK.

Mais ces trois gélatines finissent par présenter le même pouvoir protecteur aux basses concentrations, où il reste sensiblement indépendant de celle-ci. L'abaissement léger constaté pour des concentrations inférieures à 0,05 % peut être imputé soit à une erreur expérimentale dans ce domaine délicat soit à la trop grande dilution utilisée qui enlève une partie de sa signification à la mesure, comme nous le remarquions plus haut. Notons que même pour ces grandes dilutions, le seuil observé est encore bien plus élevé que la solubilité vraie qui est de $2,65.10^{-4}$ ions Ag^+ par litre vers 40°, pour le chromate d'argent dans l'eau.

Enfin, dans le cas du système hydroxyde ferrique-gélatine ([9]), il a été montré qu'aux basses concentrations en gélatine, il paraît s'établir un rapport constant entre le poids de gélatine et celui du corps protégé. Ce caractère stoechimétrique est très important. Dans le cas du chromate d'argent, nous obtenons des résultats tout différents. Le nombre d'équivalents protégés par gramme de gélatine S_g croît très rapidement quand la concentration de la gélatine tend vers zéro (fig. 6). Pour le sélénite d'argent dont les résultats sont bien confirmés par ailleurs, l'allure de la courbe est exactement identique, même en utilisant des concentrations en gélatine plus faibles que dans le cas de l'hydroxyde ferrique.

Mais les résultats relatifs à l'hydroxyde ferrique peuvent peut-être s'interpréter en remarquant que lorsqu'on dilue un sol de gélatine avec de l'eau pure, le pH commence à croître à partir d'une certaine dilution parce que la gélatine se comporte comme un ampholyte, analogue au phosphate monosodique



Fig. 6.

par exemple. La figure 7 a été obtenue avec une gélatine purifiée par électrodialyse. On voit qu'aux grandes dilutions, le pH s'accroît notablement. Par suite, aux dilutions supérieures à 1.000 (c 0,1 %),

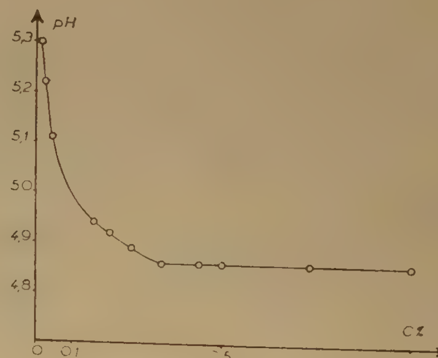


Fig. 7.

la formation d'un précipité d'hydroxyde nécessitera une concentration plus faible de réactifs que si le pH était resté constant : le seuil est abaissé, ce qui rend incertaine la valeur du résultat ainsi acquis.

Conclusion.

L'importance du seuil de dispersion protégée dans le phénomène de LIESEGANG a été montrée à l'occasion de l'étude fine de la diffusion des réactifs dans la gélatine (9). Notre étude systématique permet de retrouver qualitativement les résultats expérimentaux patiemment accumulés au sujet des anneaux de LIESEGANG (15) : la distance entre les anneaux varie avec la concentration de la gélatine, celle des réactifs, la température et le pH dans le même sens que le seuil S déterminé par nous et ceci avec bien d'autres précipités que le chromate d'argent. On a ainsi la preuve expérimentale directe que la dispersion protégée intervient bien dans le mécanisme invoqué pour ce phénomène de diffusion.

Enfin, nous pensons que cette étude contribuera à éclaircir le mécanisme de la dispersion protégée, mécanisme sur lequel nous reviendrons prochainement.

Laboratoire de Chimie Physique
de M. J. SALVINIEN,
Institut de Chimie de Montpellier.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SALVINIEN J. et COMBET S. — *J. Chim. Phys.* (1953), **1**, 6.
(2) GANGULY P. B. — *J. Phys. Chem.* (1927), **30, 1467**.
(3) CUMPER C. W. et ALEXANDER A. E. — *Rev. pure appl. chem., Austral.* (1951) [1], **3**, 121.
(4) CUMPER C. W. et ALEXANDER A. E. — *Austral. J. Sci. Res.*, sér. A (1952) [5], **1**, 189.
(5) O'CONNOR et BRYANT F. — *Nature, G. B.* (1952) [170], **4315**, 85.
(6) ABRIBAT et DOGNON. — *Bul. Soc. Fr. Phys.* (1939), **428**, 22.
POURADIER et ABRIBAT. — *J. Chim. Phys.* (1945), **43**, 180.
(7) TABOURY M. F. et TABOURY F. J. — *J. Chim. Phys.* (1944) [41], 89-99.
(8) BOLAM et DONALDSON. — *Trans. Faraday Soc.* (1933), 29, 864.
(9) SALVINIEN J. — *Thèse Doctorat*, Paris 1945.
(10) POURADIER et ABRIBAT. — *Sc. et Ind. Phot.* (1949), **20**, 444
(11) SADRON. — *J. Chim. Phys.* (1946) [43], 145.
(12) GHOSH J. C. et GYANI B. P. — *J. Indian Chem. Soc.* (1952) [29]; **8**, 615.
(13) DUCLAUX. — « *Colloïdes et Gels* », Paris (1953), 22.
(14) DESAI B. N. et NAIK B. M. — *J. Univ. Bombay* (1933), **2**, 90-110.
(15) ISEMURA T. — *Bul. Chem. Soc. Japan* (1939), **14**, 179-237.
(16) KAPLAN J. G. et FRASER M. J. — *Prov. nov. Scot. Inst Sci.* (1950-51) [23], **1**, 91.

RÉDUCTION RADIOCHIMIQUE DE SOLUTIONS FERRIQUES DÉSAÉRÉES EN PRÉSENCE D'HYDROCARBURES ET D'ALCOOLS

par Mme C. VERMEIL et M. COTTIN
Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 24-11-53

SOMMAIRE

En solution désaérée Fe^{++}, en présence de cyclohexane, de butanol et de cyclohexanol, n'est pas oxydé par les rayons γ. Au contraire, dans ces mêmes conditions, Fe^{+++} est réduit. En présence de benzène, on observe un équilibre radiochimique pour 50 à 55 % de Fe^{3+}. Ces résultats peuvent s'expliquer d'une part par des réactions de compétition entre les corps organiques dissous et Fe^{++} et, d'autre part, par la réduction de Fe^{3+} par les radicaux organiques formés.

Nous avons signalé précédemment [1, 2] la variation du rendement G d'oxydation radiochimique des ions Fe^{++} par addition d'hydrocarbures ou d'alcools. La vitesse d'oxydation, initialement supérieure à celle obtenue en l'absence de corps organiques, diminue ensuite avec l'augmentation de la dose absorbée et devient même nulle pour certains alcools (butanol, cyclohexanol, pentanol). Ces résultats avaient été obtenus en présence d'air. Nous avons poursuivi l'étude du phénomène sur des solutions préalablement désaérées, contenant du cyclohexane, du benzène, du cyclohexanol ou du butanol.

1. Conditions expérimentales.

Les irradations ont été effectuées à l'aide d'une source de 27 curies de cobalt 60 ; l'énergie absorbée a été mesurée par dosimétrie chimique $\left(G_{Fe^{3+}} = 20\right)$; l'intensité était de 10^{18} e.v./cm³/h. Nous avons utilisé du sulfate ammoniacal ferreux ou ferrique, R.P. ; de l'acide sulfurique R.P. ; l'eau était tridistillée, la dernière distillation étant réalisée dans un appareil en quartz. Les corps organiques introduits avaient été distillés, après lavage avec du Fe^{++} et du Fe^{3+}. Dans une première série d'expérience (*a*), le dégazage a été obtenu par distillation sous vide (10^{-5} mm Hg), le distillat était condensé par refroidissement avec l'azote liquide ; une faible partie de l'air ou de l'oxygène restant probablement adsorbé dans le distillat, la pression résiduelle mesurée par le volume des gaz restant dans l'ampoule après scellement était approximativement de 10^{-1} mm de Hg. Dans une autre série d'expériences (*b*), le dégazage a été obtenu par congélations et chauffages successifs sous vide (5 fois), la pression résiduelle de l'oxygène devenait alors inférieure à 10^{-2} mm Hg. Les résultats ont cependant peu varié d'une technique à l'autre.

Les ampoules à irradiation, en pyrex de 15 cm³ environ, contenaient 3 cm³ d'une solution 10^{-3} N en fer et 0,8 N en acide sulfurique ainsi que 0,1 cm³ de corps organiques, volume supérieur à la quantité nécessaire à la saturation. On avait donc toujours deux couches en présence. Par la technique de dégazage (*b*) le volume de la couche organique a notablement varié, cependant la concentration de la couche aqueuse est restée constante pendant la durée des irradiations ; elle correspondait approximativement aux concentrations suivantes : cyclohexane : 10^{-3} **M** ; benzène : 10^{-2} M ; butanol : 1 M ; cyclohexanol : 0,5 M.

Fe^{3+} a été mesuré au spectrophotomètre Unicam à 304 mμ ($\varepsilon = 2.140$). Dans tout les cas, les dosages ont été faits relativement à des solutions-témoins, pour tenir compte d'une éventuelle absorption des corps organiques introduits, notamment dans le cas du benzène. Les produits organiques formés par irradiation ne gênent pas le dosage dont nous avons contrôlé à plusieurs reprises la validité par stilliréaction au sulfocyanure de potassium.

2. Résultats expérimentaux.

En présence de cyclohexane, de cyclohexanol et de butanol nous n'avons observé, à la précision des mesures, aucune oxydation de Fe^{++} pour des doses allant jusqu'à 70.10^{18} e.v./cm³ (cyclohexane), 16.10^{18} e.v./cm³ (butanol) 18.10^{18} e.v./cm³ (cyclohexanol). Néammoins, dans aucun de ces trois cas, on n'a observé la réduction des faibles quantités de Fe^{3+} que contenait initialement le sulfate fer-

reux. Par contre, l'irradation de Fe^{3+} 10^{-3} N conduit à une réduction sensiblement proportionnelle à la dose absorbée (fig. 1) ; cette réduction ne semble pas totale, même pour des doses élevées. Que l'on irradie donc Fe^{++} ou Fe^{3+}, en présence de l'un de ces

3. Essai d'interprétation.

Bien qu'une interprétation détaillée des résultats expérimentaux soit encore prématurée, on peut toutefois en tirer certaines indications qualitatives.

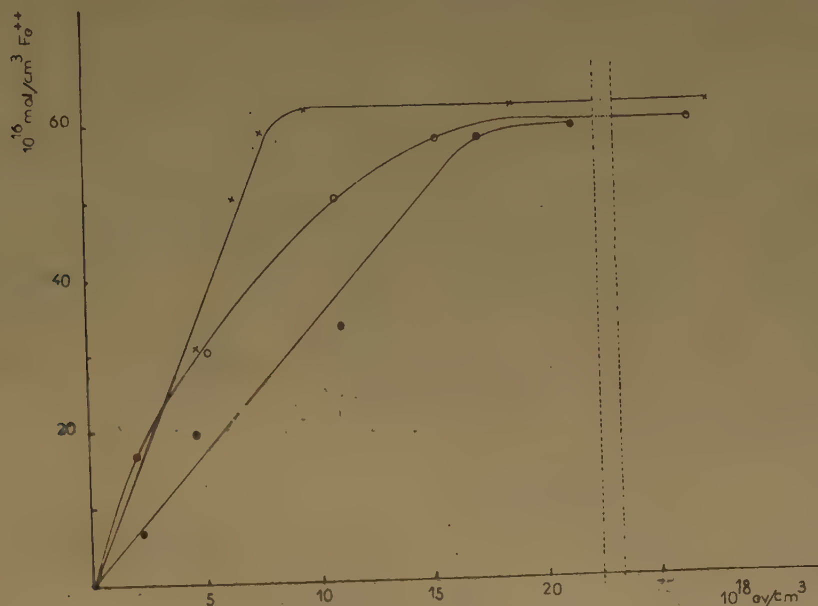


Fig. 1. — Réduction de Fe^{3+} en présence de cyclohexane (o), de cyclohexanol (•) et de butanol (×).

trois corps, il reste de 1 à 5.10^{16} mol. de Fe^{3+} par cm³ de solution ; ces valeurs sont dant les limites des erreurs expérimentales et il est difficile de conclure s'il s'agit ou non d'équilibre radiochimique fortement déplacé vers Fe^{++}.

En présence de benzène, par contre, on observe nettement un équilibre radiochimique.

Les résultats que nous avons obtenus dans ce dernier cas sont réunis dans le tableau suivant :

Dose absorbée e.v./cm³ $\times 10^{-18}$	Fe^{++} initial mol./cm³ $\times 10^{-16}$	Fe^{3+} initial mol./cm³ $\times 10^{-16}$	Fe^{++} formé mol./cm³ $\times 10^{-16}$	Fe^{3+} formé mol./cm³ $\times 10^{-16}$
19	57,5	2,5		6,5
68	56,5	3,5		12,5
103	56,5	3,5		18,5
16	28	33,5	0	0
103	28	33,5	0	0
19	0	58	6,5	
65	0	58	21	

Ce tableau montre qu'un état stationnaire est obtenu pour 50 à 55 % de Fe^{3+}.

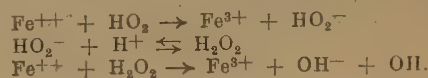
En dépit des controverses que suscite, encore actuellement, le mécanisme de radiolyse de l'eau la réaction :



$$Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+3} + OH^{-}. \quad (1)$$

est admise très généralement pour rendre compte de l'oxydation radiochimique de Fe^{++} en solution aqueuse.

En présence d'oxygène on admet de plus les réactions :



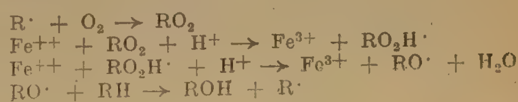
$$Fe^{++} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$$
$$HO_2^{-} + H^{+} \leftrightarrows H_2O_2$$
$$Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH.$$

En présence d'une molécule organique on peut supposer que celle-ci agisse également avec le radical OH :



$$RH + OH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O. \quad (2)$$

Les radicaux $R^{\cdot}$ peuvent fixer O_2 :



$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2$$
$$Fe^{++} + RO_2 + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + RO_2H^{\cdot}$$
$$Fe^{++} + RO_2H^{\cdot} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + RO^{\cdot} + H_2O$$
$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot}$$

On aurait ainsi une réaction en chaîne avec régénération du radical R·, ce qui explique l'augmentation du rendement relativement aux solutions aérées exemptes de corps organiques.

Par contre, en absence d'oxygène, le rendement d'oxydation est diminué par suite de la compétition entre (1) et (2). Pour expliquer les réductions observées, on peut en outre supposer que les radicaux R réduisent les ions Fe^{3+} formés par (1) ou présents initialement :



$$Fe^{3+} + R^{\cdot} + H_2O \rightarrow Fe^{++} + ROH + H^{+} \quad (3)$$

Baxendale et Magèe ont suggéré (3) une réduction analogue par le radical phényl dans une étude chimique du systéme Fe^{++}, H_2O_2, C_6H_6. Hart (4) a également observé une réduction radiochimique de Fe^{3+} en absence d'air et en présence d'acide formique ; il l'attribue au radical $HCOO^{\cdot}$.

Si on admet la formation d'atomes H provenant :

— soit de l'action directe :



$$RH \rightsquigarrow R^{\cdot} + H$$

lorsque la concentration en corps organiques est élevée ;

— soit de la radiolyse de l'eau :



$$H_2O + e \rightarrow OH^{-} + H$$

— soit d'une réaction secondaire :



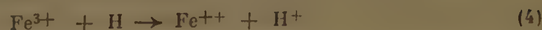
$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

— soit d'une réaction du type :



$$C_6H_6 + C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + H$$

la réaction :



$$Fe^{3+} + H \rightarrow Fe^{++} + H^{+} \quad (4)$$

pourrait également contribuer aux réductions observées.

En conclusion, l'ensemble de ces réactions peuvent conduire à une oxydation, à une réduction ou à un équilibre radiochimique selon la nature et la concentration du corps organique introduit. Remarquons que, dans le cas des alcools, la concentration élevée ou la mobilité d'un hydrogène pourrait expliquer le fait que la réduction soit sensiblement proportionnelle à la dose. Nous poursuivons ces recherches afin de mieux préciser le rôle de chacun des facteurs indiqués.

Nous remercions M. Haïssinsky pour l'intéret constant qu'il a témoigné pour ce travail ainsi que pour ses nombreux conseils et suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Cottin, M. Haissinsky et C. Vermeil. — *C. R.*, 1952, **235**, 542.

(2) C. Vermeil, M. Cottin et M. Haissinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 437.

(3) J. H. Baxendale et J. Magee. — *Disc. Far. Soc*, 1953, **14**, 160.

(4) E. Hart. — *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 4174.

THÉORIE DES GAZ RÉELS. XVIII. LA LOI D'ACTION DE MASSE

par JACQUES DUCLAUX
(Institut de Biologie physico-chimique, Paris)

Manuscrit reçu le 26-11-53

SOMMAIRE

Les résultats antérieurs étaient fondés sur une conception particulière de la condensation progressive qui paraissait arbitraire. En plus, il avait fallu renoncer à la loi d'action de masses. Il a été déjà indiqué qu'il ne fallait voir dans ces hypothèses qu'un mode de calcul provisoire. Effectivement, il est possible de retrouver les mêmes résultats par une voie beaucoup plus normale, bien qu'elle ne soit peut-être pas absolument rigoureuse. Il ne subsiste que des difficultés mathématiques dues à la longueur des calculs.

1. — Dans les mémoires précédents [1], la théorie des gaz réels a toujours été fondée sur la même hypothèse, d'après laquelle l'association progressive des molécules se faisait en progression géométrique, conformément à la loi générale :

$$C^n = K \cdot C_{n+1}$$

en appelant C_n la concentration des assemblages de 2^n molécules simples, ces assemblages existant seuls : les coefficients K dépendant du volume spécifique du gaz, au lieu d'en être indépendants comme avec la loi ordinaire d'action de masses.

Une pareille conception soulevait des objections évidentes que j'ai déjà signalées. D'abord, il serait bien extraordinaire que les assemblages se forment par 2, 4, 8, 16... molécules simples et non par 3, 5, 6... Ensuite, l'abandon de la loi de l'action de masses est difficilement admissible. Je ne me suis pas arrêté à ces objections, pensant qu'il serait possible de les lever dans la suite : elles ne s'adressent qu'à un mode particulier de calcul choisi en raison de sa simplicité, et il devait être possible d'arriver aux mêmes résultats par une voie plus normale.

2. — Il fallait prévoir un degré d'association considérable, dépassant de beaucoup celui auquel nous sommes habitués. Sans pouvoir en faire une évaluation précise, il était facile de voir qu'il serait nécessaire de considérer des agrégats de 10, 20, 50 molécules simples ou davantage. Chacun de ces agrégats pouvait se former ou se diviser de plusieurs manières ; on aboutissait à quelques centaines de réactions différentes, toutes gouvernées par un coefficient ou constante de réaction sur laquelle on ne savait rien *a priori*. Ainsi posé, le problème était insoluble et il fallait une simplification. J'en ai essayé une et, constatant qu'elle donnait de bons résultats, je m'y suis provisoirement arrêté. Si tous les agrégats étaient formés de 2^n molécules simples, les seules réactions à prévoir étaient les passages réversibles de 2^n à 2^{n+1} et avec dix constantes de réaction seulement, on pouvait atteindre des agrégats de 1.000 molécules. Le problème était donc ramené à la découverte d'une relation simple entre ces dix constantes. Celle que j'ai adoptée était déjà très satisfaisante, puisque les formules auxquelles elle conduit représentent l'expérience sans aucune erreur appréciable dans une très grande étendue, comme je l'ai montré pour l'oxygène, l'azote, l'argon et le néon.

Cependant, une grave difficulté subsistait. L'expérience a montré qu'aux basses pressions, on avait toujours :

$$\frac{PV}{P_0V_0} = 1 - \lambda P$$

Cette relation, qui permet le calcul des poids moléculaires par la méthode des densités limites, ne peut être remise en question. Or, avec le mode de calcul employé, elle n'était plus exacte, et de manière générale le calcul ne représentait pas correctement l'expérience pour les basses pressions. Les écarts étaient faibles, de quelques millièmes ; mais bien supérieurs aux erreurs possibles. Ils étaient un résultat inévitable de la variation avec le volume admise pour les constantes K.

En vue d'un développement de la théorie, il fallait faire cesser cette anomalie. C'est à cet aspect de la question qu'est consacré le présent mémoire.

3. — J'admettrai donc que les assemblages de molécules simples peuvent être constitués par un nombre entier quelconque de ces molécules. Pour pouvoir traiter le problème dans toute sa généralité, il faut admettre que n'importe lequel de ces assemblages peut donner n'importe quel autre par une réaction soumise à une loi spéciale. Par exemple

les assemblages d'ordre 4 pourront être formés par quatre processus :


1 + 3 2 + 2 1 + 1 + 2 1 + 1 + 1 + 1

et se détruire de quatre manières aussi. Après quelques essais, j'ai dû renoncer à cette généralité et formuler une hypothèse restrictive qui rend les calculs possibles sans soulever d'objection majeure.

Nous pouvons admettre comme peu probable que deux molécules, ou *a fortiori* un plus grand nombre, quittent *simultanément* un agrégat plus gros, ou sont absorbées *simultanément* par un plus petit. Le problème se simplifie beaucoup si l'on admet que cette probabilité est nulle et que tous les agrégats ne peuvent gagner ou perdre qu'une unité ; ils se forment alors progressivement par les réactions :


1 + 1 1 + 2 1 + 3 1 + 4 etc...

et le nombre des constantes de réaction est suffisamment réduit pour qu'on puisse espérer trouver entre elles une relation simple.

Ce nouveau mode de calcul doit permettre de conserver la loi d'action de masses sous sa forme ordinaire, de telle sorte que les deux objections faites à l'ancien calcul sont levées simultanément.

Les difficultés physiques disparaissent et sont remplacées par des difficultés purement mathématiques qui d'ailleurs, ne sont même pas à proprement parler des difficultés, mais seulement des inconvénients d'ordre matériel. Le plus grave est qu'il faut considérer des séries qui ne sont pas sommables et dont il faut calculer jusqu'au quarantième terme ; quelquefois plus loin.

Je ne suis pas encore parvenu à obtenir avec ce nouveau mode de calcul d'aussi bons résultats qu'avec l'ancien. Pour y arriver, des tâtonnements seront nécessaires. Mais l'accord de la théorie avec l'expérience est déjà réalisé pour plusieurs gaz (oxygène, azote, néon) à mieux que 1 % près. Cette précision est tout à fait insuffisante. Je ne doute pas de pouvoir l'augmenter beaucoup, mais s'il n'est pas possible de simplifier de quelque manière les calculs numériques, ils seront très longs.

4. — Le nouveau mode de calcul ne change à peu près rien aux conclusions des précédents mémoires et qui étaient fondées sur les propriétés des isothermes et non sur leur mode de calcul. Seule la détermination de la chaleur de vaporisation (²) sera modifiée, le principe restant le même. Je me suis généralement abstenu de donner des chiffres représentant les concentrations des divers agrégats et, de ce côté, il n'y aura par suite rien à changer. Il est même possible que je continue pendant quelque temps à utiliser les tables numériques dressées par le premier calcul, tant que les nouvelles ne seront pas prêtes ; elles sont d'accord avec l'expérience et, par suite, ne subiront pas de modifications sensibles dans la plus grande partie de leur étendue.

5. — En plus des objections auxquelles il prêtait, l'ancien calcul avait l'inconvénient d'obliger à admettre l'existence d'agrégats de très forte dimension. Par exemple, pour un état voisin de l'état critique, il fallait aller jusqu'à des assemblages de 500 molécules simples. Le même résultat semble pouvoir être atteint maintenant avec des assemblages dix fois plus petit. C'est un nouvel avantage qui deviendra important lorsque nous aborderons la théorie des liquides, à laquelles celle des gaz est une préface.

Je rappelle que dans un mémoire déjà ancien (³), j'avais déjà admis l'invariabilité des constantes de réaction K par rapport au volume. Mais il ne s'agissait alors que de faibles pressions pour lesquelles l'hypothèse de molécules doubles suffisait. Pour des pressions plus élevées, il fallait invoquer une condensation plus avancée puisque la valeur du quotient PV/P_0V_0 peut descendre au-dessous de 0,5 ; chiffre qui serait sa limite s'il ne pouvait pas se former des assemblages de plus de deux molécules simples. Les hypothèses de départ devaient être modifiées en conséquence ; celles que j'avais faites n'étaient pas les meilleures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mémoire XVI : *Journ. Phys.*, 1953, **14**, 497.
(2) *Journ. Chimie Physique*, 1953 **50**, 512.
(3) *Journ. Phys.*, 1940, **1**, 293.

DÉCOMPOSITION DE L'EAU PAR LES RAYONS ALPHA DU POLONIUM

par Mme M. C. ANTA et M. Marc LEFORT

Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 24-11-53

SOMMAIRE

Les rayons α du polonium dissous en milieu sulfurique conduisent aux mêmes résultats sur la décomposition de l'eau en hydrogène, eau oxygénée et oxygène que les rayons α du radon et de son dépôt actif, à condition toutefois de prendre de grandes précautions pour ne pas introduire d'impuretés étrangères au moment de la dissolution du polonium. La méthode de préparation par dépôt anodique sur l'électrode en or est recommandée pour obtenir une source pure de polonium. Grâce à elle, on dispose de possibilités nouvelles pour l'étude de l'action des rayons α sur les solutions acides.

L'étude des réactions chimiques produites dans les solutions par les rayons α n'a pas subit un développement parallèle à celui des recherches faites avec les rayons X et γ. Bien que la comparaison de ces différents rayonnements soit tout à fait souhaitable, elle n'a été tentée que dans un nombre restreint de cas (eau, sulfate ferreux, sulfate cérique) parce que certaines difficultés étaient apparues pour l'utilisation des sources de rayons α. Le radon et son dépôt actif émettent, en même temps que les rayons α des rayons β et γ (10 % environ de l'énergie absorbée) pour lesquels il faut faire une correction aléatoire, car ces rayonnements ont une action propre qui peut être différente de celles des rayons α. D'autre part, l'état gazeux du radon rend les manipulations délicates.

Avec les sources extérieures, polonium, ampoule de Rn à paroi mince, ou faisceaux d'ions hélium modérément accélérés, les rayons α ne pénètrent que de quelques microns dans la solution.

Bien que le polonium ne soit pas en solution homogène en milieu neutre (état colloïdal), il apparaît comme une source pratique et toute indiquée pour les études radiochimiques en milieu sulfurique, milieu le plus communément employé. Cependant, Bonet-Maury et Lefort [1] ont trouvé que, contrairement aux effets observés avec le radon, l'eau oxygénée n'était formée qu'en très faible quantité dans les solutions acides de polonium, et même que H_2O_2 contenue initialement dans les solutions était décomposée. Une telle anomalie n'était pas observée avec la source à l'extérieur et ces auteurs en ont conclu à une influence catalytique du polonium lui-même sur la décomposition de H_2O_2.

En vue de rechercher les conditions dans lesquelles le polonium pourrait néanmoins être utilisé comme source de radiations, Mme Anta et Haïssinsky [2] ont repris ces expériences avec des sources plus pures. Ils ont obtenu une formation plus importante d'eau oxygénée, en *présence d'air*, variable cependant avec l'intensité et limitée à un état stationnaire (concentration limite $5 \cdot 10^{-4}$ M pour 0,59 m. curies/cm³ de polonium), encore en désaccord avec les résultats trouvés pour le radon. Miller [3] a obtenu des états stationnaires de même type pour des solutions sulfuriques analogues. En poursuivant cette étude, nous avons d'abord pensé que le rapport du volume liquide au volume gazeux pourrait être à l'origine des divergences : en effet, il est très différent avec le radon où l'ampoule est fermée et complètement pleine et avec le polonium où les expériences sont conduites à l'air libre. Cependant, en faisant varier ce rapport des volumes et en irradiant dans des conditions rigoureusement analogues avec le radon et avec le polonium dissous, nous avons constaté que s'il y avait quelques effets de volume, ils n'étaient pas la cause principale de la divergence.

Les expériences faites en absence d'air et l'analyse des gaz produits (*) nous ont permis ensuite d'acquérir la certitude que *les effets anormaux observés provenaient d'impuretés introduites de façon systématique dans la solution en même temps que le polonium par suite de la méthode elle-même de préparation des sources.*

RÉSULTATS

1. Polonium préparé par dépôt sur argent.

En l'absence d'air, on observe bien, au début, la formation d'eau oxygénée avec un rendement d'environ G = 0,9, mais dès que la dose absorbée

(*) L'appareil à analyse de gaz sera décrit ailleurs.

devient supérieure à 30-10.[18] eV/cm³, la quantité d'H_2O_2, non seulement n'augmente pas, mais diminue jusqu'à une valeur très faible (fig. 1). L'analyse de gaz indique la formation d'hydrogène, mais la somme $H_2O_2 + O_2$ n'est pas équivalent à

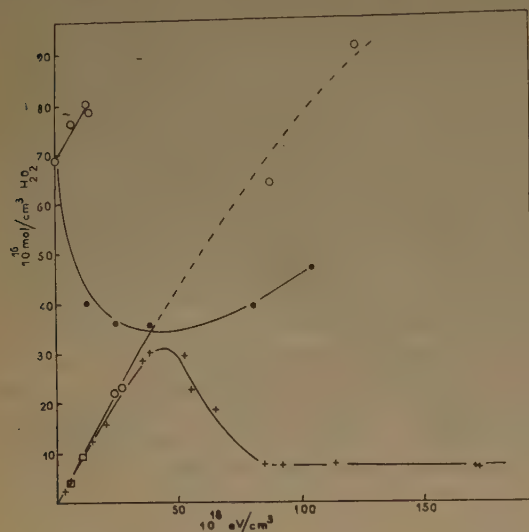


Fig. 1. — *Rayons α. Formation d'eau oxygénée en absence d'air.*
+ polonium préparé par dépôt sur argent.
● polonium préparé par extraction à l'acétone.
□ polonium préparé par volatilisation.
○ polonium préparé par dépôt anodique sur or.

H_2, la quantité d'oxygène libre étant nulle ou très faible. Il faut donc admettre qu'une autre substance est présente et a été oxydée.

Les solutions de polonium étaient préparées par la même méthode que celle utilisée par Mme Anta et Haïssinsky : dépôt électrolytique du Po sur lame mince d'argent, dissolution de la lame dans l'acide nitrique concentré et chaud, précipitation de l'argent par HCl et séparation par décantation de la solution chlorhydrique. Après évaporation à sec, on reprend par l'acide sulfurique 0,8 N.

2. Purification par extraction à l'acétone.

Sur les conseils de M. Bouissières, une autre méthode a alors été essayée pour améliorer l'élimination du chlorure d'argent. Après dissolution de la lame d'argent et évaporation de la solution chlorhydrique de polonium, on reprend par l'acétone qui dissous la quasi-totalité du polonium (4). On le pipette pour l'ajouter à une solution d'acide chlorhydrique, on la porte à sec et on reprend par l'acide sulfurique 0,8 N. Avec ce nouveau procédé, les expériences faites en *présence d'air* ont montré que l'eau oxygénée était produite, comme dans le cas de Rn, linéairement en fonction de la dose jusqu'à des quantités beaucoup plus grandes que précédemment. Cependant, les résultats des *irradiations sous vide* n'étaient pas encore satisfaisants. Les solutions d'eau oxygénée étaient très rapidement décomposées et l'oxygène libre manquant dans le bilan gazeux se retrouvait sous la forme de CO_2. On était alors en droit de soupçonner la présence d'impuretés organiques introduites avec l'acétone dont l'influence serait d'ailleurs très différente de celle des impuretés minérales apportés par la technique précédente.

3. Solutions de polonium « pur ».

Deux méthodes pouvaient nous permettre d'espérer éliminer toutes impuretés. L'une consiste à volatiliser le polonium déposé sur nickel et à le condenser sur les parois d'un tube de quartz (5, 6). On le redissout ensuite directement dans la solution chaude d'acide sulfurique.

L'autre utilise les propriétés électrolytiques du polonium et a été suggérée par M. Haïssinsky : on électrolyse une solution nitrique acide de polonium avec une anode en or (7). Le dépôt anodique du peroxyde de Po alors formé est immédiatement lavé et redissous dans une solution chaude d'acide sulfurique. Il est important de faire cette dernière opération sans attendre que les rayons alpha du polonium ne détériorent la surface du métal, ce qui pourrait provoquer la dissolution de traces de celui-ci.

Les résultats obtenus avec ces deux procédés sont remarquables, puisque la formation et la décomposition de H_2O_2 sont identiques à ce qu'on observe avec les rayons alpha du radon [Lefort (8)] et que l'analyse de gaz donne un bilan correct.

a) *En présence d'air*, comme on l'a déjà dit, les sources « impures » produisent de l'eau oxygénée en quantité limitée et les solutions d'eau oxygénée 10^{-3} M sont décomposées jusqu'à un état stationnaire. Les nouvelles préparations, contenant la même quantité de polonium, donnent une production en H_2O_2 dont le rendement reste constant (G voisin de 1) jusqu'aux doses les plus fortes utilisées. On obtient des concentrations supérieures à 3.10^{-3} M. Les solutions contenant initialement de l'eau oxygénée ne sont pas décomposées, mais au contraire leur concentration augmente (fig. 2).

La formation de H_2O_2 ne varie plus avec l'intensité et on peut penser que les effets observés avec les sources « impures » étaient dues à l'introduction de quantités variables de substances étrangères.

b) *En absence d'air*, la formation d'H_2O_2 est proportionnelle à la dose absorbée. Le rendement G reste constant jusqu'à environ 120.10^{18} eV/cm³ — G = 0,9 (*). La production d'hydrogène correspond à une valeur de G_{H_2} = 1,8 (fig. 1 et 3). Les solutions

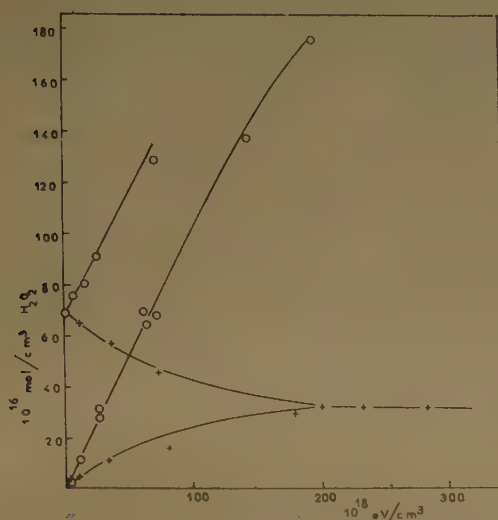


Fig. 2. — *Rayons α. Formation d'eau oxygénée en présence d'air.*
+ polonium préparé par dépôt sur argent.
○ polonium préparé par dépôt anodique.

d'eau oxygénée ne sont pas décomposées mais, ici encore, H_2O_2 continue à se former avec $G_{H_2O_2}$ = 0,9. Quand, cependant, la concentration dépasse 2.10^{-3} M, le rendement baisse tandis que celui en oxygène augmente concurremment, tout à fait comme avec les rayons alpha du radon G_{H_2} reste seul *remarquablement constant*, comme le montre le tableau suivant où G_{H_2} reste même toujours aux environs de 1,8 pour les solutions impures.

Remarques.

Les solutions dégazées d'eau oxygénée ont été obtenues en laissant à l'air une solution d'acide sulfurique contenant du polonium pur. Quand l'accumulation en H_2O_2 était jugée suffisante, on désaérait dans deux ampoules jumelées. L'une était réouverte immédiatement et on suivait l'évolution de la solution au cours du temps pour contrôler que le dégazage n'avait pas fait varier la concentration ni introduit d'impureté. L'autre était laissée le temps nécessaire sous vide pour obtenir la dose désirée.

Méthode de préparation du polonium	Dose absorbée en 10^{18} eV/cm³	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	G_{O_2}
Argent	68	1,2	0,2	0,08
Acétone	30,2	1,85	0,16	CO_2 → 0,76
	20,9	1,8	0,455	
	14	1,3	0,32	CO_2 = 0,34
Volatilisation	6,1	1,78	0,62	0,2
	12,2	1,85	0,78	0,4
	43	1,4	0,60	0,42
Dép. anodique	20	1,77	0,95	0,2
	23	1,75	0,90	0,4
Sol. H_2O_2	6	1,8	0,9	0,4
10^{-3} M	143,3	1,85	0,47	0,66

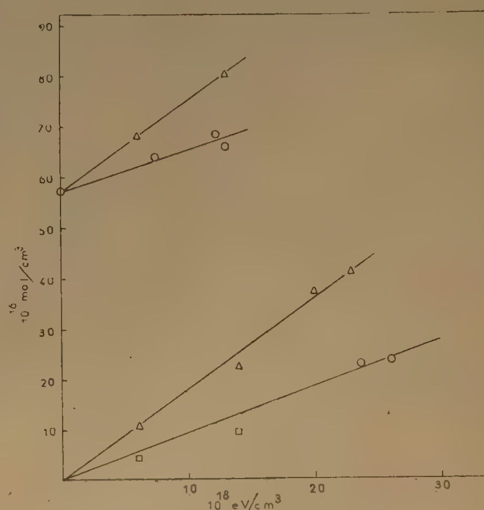


Fig. 3. — *Formation d'hydrogène* Δ *et d'eau oxygénée* O *dans l'eau pure et dans une solution d'eau oxygénée.*

Conclusions.

Les résultats précédents montrent qu'avec la méthode de préparation par dépôt anodique, procédé plus commode que la volatilisation, le *polonium dissous dans la solution est utilisable comme source de rayons alpha* en chimie des radiations. Cette source est plus pratique que toutes les autres, mais les expériences sont restreintes aux milieux acides et éventuellement alcalins. On retrouve pour les

(*) Les rendements en présence d'air semblent plus proches de 1 que ceux obtenus en solutions désaérées. On ne peut, pour le moment, attacher une signification à ces différences qui semblent pourtant systématiques. L'éclaircissement de ce point va être poursuivi.

solutions sulfuriques les résultats que BONET-MAURY et LEFORT [9] et LEFORT [8] ont obtenu pour la production d'H_2O_2 et H_2 dans l'eau irradiée aux rayons alpha du radon. Enfin, ce travail montre une fois de plus l'influence considérable que les impuretés minimes peuvent avoir sur l'allure des phénomènes radiochimiques et cela même lorsque les résultats observés semblent présenter une certaine reproductibilité.

Nous remercions MM. BOUISSIÈRES et COMTE pour l'aide qu'ils nous ont apportée pour la préparation des sources de polonium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. BONET-MAURY et M. LEFORT. — *C. R.* (1948), **226**, p. 173
(2) M. C. ANTA et M. HAÏSSINSKY. — *C. R.* (1952), **235**, p. 170
(3) N. MILLER. — Communication personnelle (1953).
(4) G. BOUISSIÈRES. — *Bul. Soc. Chimie* (1952), p. 536.
(5) RONA et SCHMIDT. — *Wien.* Ber. (1928), **137**, p. 103.
(6) I. CURIE et F. JOLIOT. — *J. Chimie Phys.* (1931), **28**, p. 202
(7) Frédéric JOLIOT. — *J. Chim. Phys.* (1930), **27**, 119.
M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.* (1933), **30**, 27 ; (1935), **32**, 116.
(8) M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, p. 339.
(9) P. BONET-MAURY et M. LEFORT. — *C. R.* (1948), **226**, p. 1336.

SUR LA RÉDUCTION DES SELS CÉRIQUES PAR LES RAYONS α DU POLONIUM PRÉPARÉ PAR DÉPOT ANODIQUE

par Mme M. C. Anta et M. M. Haïssinsky

Nous avons signalé récemment (1) que le rendement de la réduction du sulfate cérique par les rayons α du polonium variait avec l'intensité de l'irradiation, en passant de G ⩰ 3 pour les solutions contenant 300 à 600 μC Po/cm³ à 8 pour 18,6 μC Po/cm³. Pour les solutions irradiées avec le *radon* le rendement est indépendant de l'intensité (2). Cette anomalie s'ajoutait donc aux autres anomalies présentées par le polonium dans la formation et la décomposition de H_2O_2(3, 4).

Ces expériences avaient été réalisées avec du polonium préparé par dépôt spontané sur une lame d'argent et séparation de celui-ci sous la forme de AgCl. Une étude systématique entreprise depuis sur ce sujet dans notre laboratoire (5) a permis d'établir que les anomalies observées dans le dernier cas étaient dues aux impuretés apportées par le polonium aux solutions irradiées et provenant des procédés de préparation des sources. Avec le polonium préparé par dépôt électrolytique sur une anode en or et en prenant certaines précautions, la formation et la décomposition de l'eau oxygénée se produisent avec des modalités pratiquement identiques à celles qu'on observe pour le radon.

Par suite de ces nouveaux résultats, nous avons repris les expériences d'irradiation à l'air de $Ce(SO_4)_2$ en solution H_2SO_4 0,8 N contenant des quantités variables de Po très pur préparé par la méthode qui vient d'être indiquée. Les résultats de ces mesures sont indiquées dans le tableau.

Ce^{IV} (M)	Po (en μC/cm³)	Dose absorbée en 10^{18} eV/cm³	Ce^{+++} formé en 10^{16} ions/cm³	
10^{-3}	320	3,34	10,4	3,12
»	320	9,56	31 0	3,24
»	82	1,72	5,65	3,28
»	82	2,70	9,5	3,50
»	55,8	0,72	2;5	3,43
2.10^{-4}	55,8	1,50	4,85	3,23
»	55,8	0,87	2,7	3,12
	37,2	0,51	1,75	3,47
	37,2	1,04	3,1	3,04
»	18,6	0,58	1,8	3,02
	18,6	0,94	3,0	3,17

Moyenne : 3,24 ± 0,08

Ainsi le rendement de la réduction avec Po très pur est indépendant de la concentration de Po, donc de l'intensité et égal, dans les limites des erreurs expérimentales, à celui qu'on connaît pour le radon (2).

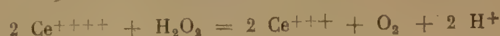
Nous avons vérifié que le rendement G de l'oxydation de $FeSO_4$ en solution H_2SO_4 0,8 N avec le polonium très pur reste encore égal à 6, valeur que Miller (6) et nous-mêmes avons trouvée précédemment (1) et qui est également valable pour les irradiations avec Rn (7).

On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1. — L'extrême sensibilité de la réaction du sulfate cérique aux impuretés rend probable un mécanisme de réduction par H_2O_2 ou par d'autres produits oxygénés radiolytiques de l'eau. Comme le rendement G de la formation de H_2O_2 dans H_2SO_4 0,8 N irradié à l'air et exempt de Ce est voisin de 1,0 (5), une réduction par la seule H_2O_2 formée dans une réaction primaire est exclue. Il est plus probable qu'il s'agisse d'une réduction par les radicaux OH selon les équations déjà suggérées (2).



$$Ce^{++++} + OH + H_2O \rightarrow Ce^{+++} + H_2O_2 + H^+$$



$$2\ Ce^{++++} + H_2O_2 = 2\ Ce^{+++} + O_2 + 2\ H^+$$

Le rôle des impuretés serait alors d'autant plus important que la réduction est plus lente.

Nous avons trouvé de même que l'irréproductibilité de la formation de H_2O_2 par les rayons α du Po en solution perchlorique (4) est également plus accentuée pour des solutions irradiées avec de faibles intensités.

2. — La réduction radiochimique du sulfate cérique est plus sensible à la présence d'impuretés que l'oxydation de $FeSO_4$, ce qui rend la possibilité de son utilisation en dosimétrie chimique encore plus problématique ou tout au moins demande des précautions qu'on ne saurait négliger.

3. — Comme on pourrait toujours avoir quelques doutes sur la pureté des sources de Po même préparées avec des soins particuliers, il serait indiqué d'utiliser comme critère de pureté le rendement de la réduction du sulfate cérique en solution de H_2SO_4 0,8 N avec une dose très faible de Po (par ex. 50 ues/cm³ $\sim$ 37 μC/cm³). Un rendement voisin de 3,2 constituerait une garantie raisonnable de la pureté.

Paris, Institut du Radium, décembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haïssinsky et M. C. Anta. — *C. R.* (1953), **236**, 1161.
(2) M. Haïssinsky, M. Lefort et H. Le Bail. — *J. Chim. Phys.*, (1951), **48**, 208.
(3) P. Bonet-Maury et M. Lefort. — *C. R.* (1948), **226**, 173.
(4) M. C. Anta et M. Haïssinsky. — *C. R.* (1952), **235**, 170.
(5) M. C. Anta et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**.
(6) N. Miller. — *Discuss. Far. Soc.* (1952), **12**, 110.
(7) M. Lefort. — *C. R.* (1953), **237**, 159.

RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
des 6, 7, 8, 9, 10 Juillet 1953

Progrès récents dans l'étude de la structure moléculaire

(2e Partie)

La Société de Chimie Physique a bénéficié, pour l'organisation de sa Réunion annuelle de 1953, de subventions des organismes suivants :

— Ministère des Affaires Etrangères : Direction des relations culturelles.
— Union des Industries Chimiques.
— Société Kodak-Pathé.
— Etablissements Kuhlmann.
— Compagnie Française Thomson-Houston.
— Fédération des Syndicats de Producteurs de papiers, cartons et celluloses.
— Compagnie Péchiney.
— Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.
— Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des liants hydrauliques.
— Office National Industriel de l'Azote.
— Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

Nous leur renouvelons ici nos sentiments de gratitude.

ÉTUDES DE STRUCTURE MOLÉCULAIRE PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS

par G. E. BACON
Atomic Energy Research Establishment, Harwell Didcot England

Introduction.

L'apparition des piles atomiques a conduit à la possibilité d'utiliser des faisceaux intenses de neutrons thermiques qui peuvent être diffractés par la matière de façon assez semblable à la diffraction bien connue des rayons X. Certaines caractéristiques du phénomène de diffraction des neutrons offre, par rapport à l'emploi des rayons X, certains avantages dans l'étude de problèmes particuliers de structure et les dernières années ont vu la publication des résultats d'un nombre rapidement croissant de recherches de diffraction de neutrons portant sur les structures de solides, liquides et gaz. Ces recherches se situent dans un grand nombre de domaines d'application de la physique, de la chimie et de la métallurgie, où se trouvent de nombreux problèmes auxquels la diffraction des neutrons peut s'appliquer avec fruit. Jusqu'ici le progrès a été limité par le nombre de piles atomiques utilisables, puisque c'est cela qui s'est montré le facteur décisif du nombre de chercheurs engagés dans ce domaine. Jusqu'à présent les possibilités de la technique pour l'étude de la structure moléculaire n'ont pas été utilisées avec une grande ampleur. Il est cependant vraisemblable que l'emploi des méthodes utilisant le cristal unique aura pour résultat, dans un proche avenir, un accroissement d'intérêt pour ce genre de travail.

Le phénomène de diffraction des neutrons par des atomes, qui est à la base de l'application de la technique par diffraction de neutrons, a été décrit par de nombreux auteurs. Le lecteur est renvoyé à une revue d'ensemble de BACON et LONSDALE (1953), article où il trouvera une discussion générale et les références aux articles originaux. Dans cet article-ci, nous nous bornerons à une brève description de certains des facteurs les plus importants. En premier lieu, en opposition avec ce qui se passe lors de la diffraction des rayons X par les électrons extra-nucléaires, les neutrons sont diffractés par les noyaux sauf dans le cas particulier d'atomes ayant un moment résultant magnétique, auquel cas il y a une diffraction supplémentaire due à l'interaction avec le moment magnétique du neutron. Cette différence de comportement est extrêmement importante car, non seulement elle signifie que l'atome est effectivement un diffracteur ponctuel des neutrons sans aucune diminution du pouvoir de diffraction lorsque l'angle de BRAGG θ augmente, mais encore qu'il n'y a pas de variation régulière de ce pouvoir de diffraction avec le nombre atomique. Cette dernière circonstance permet à l'hydrogène d'avoir un pouvoir de diffraction non inférieur, par exemple, à celui du sodium ou du chrome et permet à l'élément fer d'avoir une amplitude de diffraction plus de trois fois supérieure à celle du cobalt, l'élément qui le suit dans la classification périodique. La seconde différence par rapport au comportement des rayons X est une question de degré plus que de nature et concerne les coefficients d'absorption pour les deux types de radiations. En général, les coefficients d'absorption linéaire pour les neutrons sont d'un ordre de grandeur très inférieur à ceux des rayons X. Ce fait entraîne nombre de conséquences importantes. Une de ces conséquences — qui est avantageuse — permet l'examen d'échantillons assez épais de matière par opposition à l'examen au voisinage de leur surface seul permis par les rayons X. Par ailleurs, ce fait signifie que le phénomène réel de diffusion, de préférence à tout phénomène d'absorption vraie, est de beaucoup le facteur déterminant dans la diminution de l'intensité d'un rayonnement lorsqu'il traverse de la matière. Cela signifie, en retour, que l'extinction secondaire dans les cristaux uniques est plus perturbatrice qu'avec les rayons X et entraîne une complication gênante dans la relation entre le facteur de structure et l'intensité diffractée pour les réflexions par cristal unique.

Ayant présentes à l'esprit les susdites différences qui, comme nous allons le voir, conduisent aux domaines particulièrement utiles d'applications pour les neutrons, nous allons tracer un parallèle entre les principes de la technique de diffraction des neutrons et les méthodes conventionnelles des rayons X. Par emploi d'un cristal monochromateur convenable, il est possible d'obtenir un rayonnement de neutrons de vitesse presque constante et sélectionnée dans le large spectre des vitesses qui sont issues d'une pile atomique. Ce rayonnement peut être considéré comme ayant une longueur d'onde λ, déterminée par

la relation de DE BROGLIE : $\lambda = h/mv$, et il subira une diffraction d'une façon analogue à un rayonnement X de même longueur d'onde. En fait, on a trouvé pratique d'utiliser une longueur d'onde d'environ 1 Å qui est un peu inférieure aux longueurs d'onde généralement employées en diffraction des rayons X. Du point de vue du praticien expérimentateur la méthode des neutrons a deux inconvénients immédiats. D'abord, bien qu'une pile atomique produise un rayonnement de neutrons d'intensité bien supérieure à une source radium-béryllium, ce rayonnement contient néanmoins beaucoup moins de quanta passant par unité de surface et par seconde que ne le fait un faisceau de rayons X produit par un tube moderne. De plus, l'amplitude absolue de la diffusion des neutrons par un atome est d'un ordre de grandeur dix fois inférieur à ce que l'on rencontre pour les rayons X; cette remarque ne peut être qu'une généralisation grossière, étant donné les variations marquées d'atome à atome et la diminution rapide de l'intensité des rayons X lorsque θ augmente. Aussi l'expérimentateur, en particulier lors de l'emploi d'échantillons en poudre, a à s'efforcer continuellement d'obtenir des intensités de diffraction convenables, généralement au détriment de la résolution angulaire du diagramme de diffraction. Heureusement, la faible absorption des neutrons permet l'emploi d'échantillons relativement grands que l'on a jugé utiles d'employer. En second lieu, l'expérimentateur est limité par la méthode que l'on doit utiliser pour détecter les neutrons diffractés. Pour un comptage efficace, on utilise universellement de grands compteurs équipés de $^{10}BF_3$. Ceux-ci, non seulement imposent l'emploi d'écrans matériels larges et lourds pour donner une intensité de fond suffisamment faible, mais sont aussi extraordinairement lents lorsqu'on les compare, par exemple, au film photographique qui enregistre simultanément les faisceaux de diffraction de rayons X dans un grand intervalle d'angle solide. Aussi, même en utilisant au maximum des méthodes d'enregistrement automatique, l'accumulation des données avec les neutrons est longue et fastidieuse. Cependant, l'amélioration des techniques et l'accroissement des puissances de pile améliorent déjà la tâche de l'expérimentateur et les possibilités de la méthode.

Techniques de diffraction de poudres et de cristal unique.

La majorité des recherches de structure moléculaire, autant que celles d'autres domaines, ont été effectuées en se servant de matière en poudre (polycristalline) comme échantillon de diffraction. Les intensités des spectres dans les diagrammes de diffraction observés ont été alors comparés, par la méthode « trial and error », avec les intensités calculées à partir de différents modèles de structure. En général, cette méthode était nécessaire lorsqu'il n'avait pas été possible d'obtenir des cristaux uniques suffisamment grands pour donner des intensités adéquates ; cependant, les intensités obtenues à partir de grands cristaux, pour lesquels l'extinction secondaire est importante, sont difficiles à interpréter (BACON et LOWDE, 1948 ; BACON, 1951). La faiblesse principale de la méthode « trial and error » est qu'elle est indirecte et qu'il est toujours possible que plus d'un modèle puisse donner un accord également bon avec l'ensemble très limité de données que l'on peut utiliser. Récemment, en particulier lorsque l'augmentation des puissances des piles a permis l'emploi de cristaux plus petits, de nombreux travailleurs ont étudié la possibilité d'utiliser les méthodes de synthèse de FOURIER avec les données relatives à un cristal unique. Par comparaison avec le problème correspondant dans la diffraction des rayons X, il y a une difficulté particulière avec les neutrons. Comme nous l'avons déjà souligné, les noyaux agissent comme des diffracteurs ponctuels et il n'y a pas de décroissance du « facteur de forme » avec l'angle de BRAGG. Par conséquent, les facteurs de structure pour les réflexions successives, montrent une faible diminution pour θ croissant, et les erreurs dues à l'emploi d'un nombre fini des termes des séries de FOURIER peuvent être considérables. Cependant, on a publié un certain nombre de projections expérimentales de densités de diffraction (nous les discuterons plus loin), mais il est prématuré, à l'heure présente, de garantir la précision des résultats dont une partie est fallacieuse, étant donné le petit nombre de termes utilisés dans le calcul des séries.

Nous soulignerons ici que la nécessité actuelle d'utiliser des méthodes à compteurs pour la détection des neutrons accroît énormément le temps nécessaire à l'obtention de séries de données d'intensités de cristal unique, si on le compare à la facilité avec laquelle cela peut être fait avec les rayons X, en utilisant par exemple, la chambre de WEISSENBERG. Les mesures avec les neutrons sont limitées au plan horizontal, et il faut, pour chaque zone, une mise en place distincte de la position angulaire du cristal relativement à celle du compteur de détection. Il est possible d'imaginer des dispositifs mécaniques préajustables pour effectuer des mises en place successives, mais, même dans ces cas, l'accumulation des données est très lente.

Avant de procéder à la revue des différentes études de structure moléculaire qui ont été publiées, nous mentionnerons un avantage supplémentaire de la méthode du cristal unique dans le cas de l'hydrogène. Lorsqu'un noyau possède un spin, il y a deux valeurs possibles de l'intensité de diffraction des neutrons, correspondant à la formation, par le noyau et le

neutron, de noyaux composés avec les spins composants respectivement parallèles et antiparallèles. Dans le cas de l'hydrogène, ces deux intensités sont de signes opposés et de grandeurs approximativement égales ; il en résulte un large fond continu de diffusion isotrope incohérente. En fait, bien que la diffusion totale par l'hydrogène soit de 81 barns, la portion cohérente, qui est celle qui détermine l'amplitude des points de diffraction de BRAGG, est seulement de 1,8 barn. Lorsque des échantillons en poudre sont employés, cela introduit un fond continu très lourd, car l'ensemble de l'échantillon irradié contribue à ce fond continu, tandis que seuls quelques cristallites convenablement orientés contribuent à la pointe de diffraction. Aussi, comme le montre le travail de SHULL, WOLLAN, MORTON et DAVIDSON (1948), avec NaH, NaD, il est presqu'essentiel de remplacer l'hydrogène par le deutérium, pour lequel il y a bien moins de diffraction incohérente. L'emploi de cristaux uniques évite la nécessité de remplacer l'hydrogène par le deutérium, car, lorsqu'il est en position de réflexion, le volume total du cristal unique contribue à la pointe de diffraction.

La structure de la glace.

Le succès de la majorité des recherches que nous allons décrire a tenu à la possibilité de localiser les atomes d'hydrogène par diffraction des neutrons. L'amplitude de la diffraction d'un noyau hydrogène par les neutrons thermiques est — $0{,}38 \times 10^{-12}$ cm, à peine inférieure aux valeurs $0{,}66 \times 10^{-12}$ pour le carbone et $0{,}58 \times 10^{-12}$ cm pour l'oxygène. Pour le deutérium, la situation est encore plus favorable, l'amplitude de la diffraction étant égale à $0{,}65 \times 10^{-12}$ cm. D'un autre côté, les amplitudes de diffraction des rayons X pour ces trois éléments, pour $\theta = 0°$, sont respectivement : 0,28 ; 1,69 et $2{,}25 \times 10^{-12}$ cm, ce qui rend l'atome d'hydrogène notamment inférieur et, par conséquent plus difficile à détecter en présence d'autres atomes. Avec les rayons X, les amplitudes de diffraction de l'hydrogène et du deutérium sont les mêmes, car, dans ce cas, la diffraction dépend uniquement des électrons extra-nucléaires.

La première tentative d'utiliser le pouvoir des neutrons pour distinguer les atomes d'hydrogène a été faite par WOLLAN, DAVIDSON et SHULL (1949) dans une étude du diagramme de diffraction de la glace. Un échantillon en poudre de glace deutérée à — 90° C a été utilisé pour les mesures, dans le but d'éviter l'intense diffraction incohérente de l'hydrogène ordinaire, et, en même temps, de tirer partie de l'amplitude de diffraction cohérente, numériquement plus forte, pour le deutérium. On a distingué, dans le diagramme, six pointes de diffraction correspondant aux réflexions de quatorze plans cristallographiques différents, dont certaines n'ont pas été résolues. Les intensités de ces points ont été exprimés en unités absolues, par comparaison avec celles obtenues à partir d'un échantillon étalon de diamant, et ont été comparées avec les résultats du calcul effectué à partir de différents modèles de structure possibles.

La facilité avec laquelle les intensités absolues peuvent être déterminées de cette façon est un avantage considérable à l'actif des mesures aux neutrons. On sait, à partir de mesures aux rayons X, que les atomes d'oxygène sont localisés en un arrangement tétraédrique, chaque atome étant entouré tétraédriquement par quatre autres, la distance O = O étant de 2,76 Å. Aussi a-t-on pu avancer un certain nombre de configurations possibles pour les atomes d'hydrogène :

1° Dans le modèle de BARNES (1929), les atomes d'hydrogène sont placés à égale distance entre les atomes d'oxygène, ce qui donne à la distance O-H la valeur de 1,38 Å.

2° Dans le modèle de BERNAL et FOWLER (1933), on admet que la distance O-H de 0,96 Å, déduite des études à l'état de vapeur, se conserve dans le cristal. Chaque atome d'oxygène est ainsi associé à deux atomes d'hydrogène à cette distance, constituant une molécule H_2O, avec deux hydrogènes plus éloignés à une distance de 1,80 Å. Ce modèle exige une maille unitaire agrandie, lorsque l'on considère les atomes d'hydrogène, et doit impliquer des lignes de super-réseau dans le diagramme de diffraction aux neutrons.

3° Dans la variante dynamique de PAULING, du modèle de BERNAL et FOWLER, les molécules H_2O sont supposées occuper une quelconque des différentes orientations qui satisfont aux exigences du modèle 2, ce qui donne effectivement une structure désordonnée dans laquelle, en moyenne, il y a un demi-atome d'hydrogène à chaque point, le long des liaisons O-O, distant de 0,96 Å d'un atome d'oxygène.

4° Un modèle dans lequel les molécules H_2O tournent autour des positions d'équilibre de l'atome d'oxygène. Des calculs ont été également faits pour le cas où les deux noyaux d'hydrogène peuvent tourner indépendamment et au hasard dans une couche de rayon 0,96 Å autour des atomes d'oxygène.

Lorsque les intensités observées expérimentalement sont comparées aux valeurs calculées à partir de ces différents modèles, on trouve qu'il y a un accord très bon avec ce que l'on déduit du modèle de PAULING, tandis que les autres modèles essayés montrent des désaccords très supérieurs aux erreurs expérimentales possibles. Une preuve supplémentaire de la répartition au hasard dans la structure provient de mesures de la diffraction diffuse. Si les

noyaux d'hydrogène étaient fixés en position sans répartition au hasard, la section efficace de leur diffraction cohérente serait de $4 \pi a_D^2$ par noyau, où, dans le cas de glace deutérée, a_D est l'amplitude de diffraction cohérente du deutérium. Si, cependant, n noyaux de deutérium sont distribués au hasard entre $2n$ positions, la section efficace moyenne de diffraction cohérente par noyau est alors réduite à $2 \pi a_D^2$, et la différence entre ces deux sections efficaces, $2 \pi a_D^2$, qui est égale à 2,6 barns, doit apparaître comme diffraction diffuse. C'est ce qui, en fait, est observé expérimentalement, lorsqu'on tient compte de la contribution au fond continu de la diffraction cohérente du spin et de la diffraction thermique et multiple.

Cependant l'accord entre les intensités expérimentales et celles qui sont calculées pour la structure de PAULING, ne saurait constituer une preuve irréfutable pour l'exactitude de cette dernière, car il est possible que d'autres structures, non soumises à l'épreuve, puissent donner un accord aussi bon. Depuis que ces mesures expérimentales ont été effectuées en 1948, la technique de la diffraction des neutrons a été considérablement améliorée ; les intensités sont maintenant plus élevées et la résolution angulaire est meilleure. Il serait intéressant de répéter les mesures avec la glace pour avoir des données d'intensités plus précises, à la fois avec des échantillons en poudre et des cristaux uniques, en essayant aussi d'obtenir, à partir des mesures sur cristal unique, le diagramme de densité de diffraction dans la maille élémentaire en utilisant des méthodes de synthèse de FOURIER telles que celles qui ont été utilisées pour KHF_2 et pour KH_2PO_4 que nous considérerons plus loin.

Hydrures des éléments lourds.

Les hydrures des éléments lourds, tels que uranium et thorium, constituent un nouvel exemple de la façon dont l'emploi de la diffraction des neutrons peut franchir une limite des techniques ordinaires des rayons X. L'intensité de diffraction de l'uranium pour les rayons X est de l'ordre de cent fois celle de l'hydrogène ; de sorte que les études aux rayons X ne permettent de localiser que les atomes d'uranium dans l'hydrure d'uranium. On a trouvé que ceux-ci sont de deux types, U_I et U_{II}, situés sur un réseau cubique primitif, et RUNDELE (1947) a suggéré que les atomes d'hydrogène qui se trouvent à mi-chemin entre les couples d'atomes U_I et U_{II}, forment effectivement ainsi pont entre ces deux atomes. PAULING et EWING (1948) ont montré que les distances U — H qui en résultent sont en bon accord avec celles que l'on calcule par la règle de PAULING en utilisant les rayons métalliques : le calcul donne, pour les valences métalliques des atomes d'uranium des deux types, qui ont des entourages différents, les valeurs respectives de 6 et 2,3.

Les données de diffraction des neutrons, pour le deutérium d'uranium UD_3, publiées par RUNDELE (1951), sont absolument incompatibles avec la structure en pont ou n'importe quelle légère déformation de cette structure. En considérant différentes possibilités compatibles avec les conditions de groupe spatial, RUNDELE a proposé une nouvelle structure dans laquelle chaque type d'atome d'uranium est entouré par 12 deutérium voisins. Les distances U — D sont les mêmes pour les deux types d'atomes d'uranium, et égales à 2,32 Å, bien que la configuration exacte soit différente pour les deux espèces d'atomes, ce qui, si la règle de PAULING est applicable, conduit aux valences métalliques respectives de 1,7 et 1,8. Chaque atome de deutérium est au centre d'un tétraèdre déformé de 4 uranium voisins. La distance interatomique de 2,32 Å signifie que les atomes de deutérium sont situés dans des cavités plus larges que celles qu'ils sembleraient exiger car, si l'on admet une valeur de 1,52 Å pour l'uranium de coordination douze, le rayon du volume restant pour le deutérium est de 0,80 Å, ce qui est plus du double de la valeur normale.

RUNDELE, SHULL et WOLLAN (1951) ont publié une étude très analogue des dihydrures de thorium et de zirconium. Ici aussi, les intensités de diffraction des neutrons ont été utilisées pour faire un choix entre différents arrangements possibles des atomes d'hydrogène, que l'on pouvait envisager sur la base des résultats donnés par les rayons X. Les arrangements favorisés sont des structures *distordues* de fluorine avec 4 atomes métalliques formant tétraèdre légèrement distordu entourant chaque atome d'hydrogène. Dans le cas de ZrD_2, la distance Zr — D, de 2,09 Å, est en bon accord avec celle que l'on calcule par la règle de PAULING et les rayons métalliques ; mais, pour ThD_2, la distance Th — D est bien plus grande que la distance calculée, c'est-à-dire 2,41 Å au lieu de 2,28 Å. Ceci rappelle la situation pour UD_3, où le deutérium a été trouvé dans une position tétraédrique distordue, avec une distance métal-deutérium extraordinairement grande.

Carbures des éléments lourds.

En présence d'éléments lourds tels que le thorium, les méthodes de rayons X échouent dans la localisation, non seulement des atomes d'hydrogène, mais encore, si l'on veut quelque précision, pour des atomes plus lourds tels que le carbone. Dans des études plus poussées sur $Th\text{-}C_2$, HUNT et RUNDELE (1950) ont pu montrer, en utilisant les rayons X, que ce composé est monoclinique, et non tétragonal

comme on l'avait admis auparavant. Ils ont déduit, des projections de PATTERSON, les positions de l'atome de thorium, mais ces projections ne donnent aucune preuve de la présence des atomes de carbone. L'intensité de diffraction des rayons X de ce dernier est d'environ quinze fois inférieure à celle du thorium dans la direction « avant » et d'environ trente fois lorsque $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ a atteint 0,5 $Å^{-1}$. Avec les neutrons, la situation est bien plus favorable, car l'intensité de diffraction du carbone est de $0{,}66 \times 10^{-12}$ cm, comparable à la valeur du thorium, qui est $1{,}01 \times 10^{-12}$ cm. De fait, avec deux atomes de carbone dans la structure pour chaque atome de thorium, la diffraction cohérente par le carbone est aussi importante que celle due au thorium.

L'interprétation des intensités de diffraction des neutrons, qui seraient bien plus faibles que ce que l'on pourrait obtenir par une répétition des mesures à l'heure actuelle, implique une détermination par la méthode « trial and error » des trois paramètres donnant les positions du carbone. Ceux-ci ne peuvent être trouvés qu'avec une précision très limitée, mais suffisante pour montrer que la structure est bien différente du modèle admis précédemment dans lequel se seraient trouvés des ions acétylène du type C_2^{--}, comme dans le carbure de calcium. HUNT et RUNDELE en ont conclu qu'il y aurait des groupes C_2 définis, dans la structure, mais en ont calculé une distance C — C d'environ 1,5 Å, laquelle est voisine de la distance C — C de simple liaison et nettement supérieure à la distance de triple liaison de 1,2 Å, attendue pour un ion acétylène. La distance Th — C, dans tout le domaine possible de variations du paramètre, est voisine de la valeur de 2,4 Å, laquelle est la somme des rayons covalents de simple liaison pour le thorium et le carbone, bien que le carbure de thorium possède certainement un peu de caractère ionique.

Etude des halogénures d'ammonium.

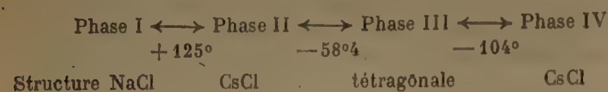
Le chlorure et le bromure d'ammonium ont été, tous les deux, étudiés par LEVY et PETERSON, à Oak Ridge, et le chlorure a aussi fait l'objet d'études de GOLDSCHMIDT et HURST à Chalk River. Ces mesures sont d'une précision considérablement plus grande que le précédent travail de diffraction des neutrons que nous venons de décrire. Une technique plus avancée a amélioré les intensités et la résolution angulaire.

SIMON (1922) avait trouvé que le chlorure d'ammonium présentait une anomalie de chaleur spécifique à — 30° C, et des recherches ultérieures de diffraction aux rayons X avaient montré qu'il y avait une variation des dimensions de la maille élémentaire de 1 % au point de transition. La structure, des deux côtés du point de transition, est du type CsCl, en ce qui concerne les atomes d'azote et de chlore ; mais les mesures aux rayons X étaient incapables de donner le moindre renseignement sur les positions des atomes d'hydrogène. Il semblait vraisemblable que la transition devait s'accompagner de quelque changement dans les positions d'hydrogène, et deux hypothèses ont été avancées. D'abord, PAULING (1930) a pensé que la transformation par accroissement de température était effectuée par apparition de la rotation libre de l'ion ammonium ; ensuite, FRENKEL (1935) a admis une transformation ordre-désordre entre deux orientations possibles des ions ammonium.

En utilisant du chlorure d'ammonium deutéré en poudre, GOLDSCHMIDT et HURST (1951) ont établi que, dans la forme de basse température, les atomes deutérium sont tétraédriquement situés autour de l'atome d'azote, avec une distance N — D de 1,03 ± 0,02 Å, en bon accord avec une valeur de 1,025 ± 0,01 Å obtenue pour NH_4Cl par des mesures de résistance magnétique. Ces chercheurs ont également examiné ND_4Cl à température ambiante et considéré leurs résultats à la lumière des calculs sur quatre modèles différents : un modèle où l'ion ammonium a une rotation libre ; un modèle avec désordre total entre les deux arrangements possibles des tétraèdres ND_4 relativement aux diagonales du cube unitaire, un modèle impliquant une maille unitaire plus grande que celle de la phase à basse température ; et, enfin, un modèle identique à la phase de basse température. Ils sont arrivés à la conclusion que ce dernier arrangement était le plus probable, avec addition d'un étalement des deutérons dans les plans perpendiculaires aux diagonales du cube. Cette conclusion a cependant été trouvée erronée, si l'on tient compte des lignes parasites provenant du support d'échantillon en aluminium, et GOLDSCHMIDT et HURST (1952) sont en accord avec la conclusion de LEVY et PETERSON (1952), selon laquelle le modèle désordonné est correct à température ambiante. Ces derniers chercheurs ont examiné ND_4Cl en poudre et des cristaux uniques de NH_4Cl ordinaire, trouvant, dans chaque cas, un bon accord entre les données expérimentales et les intensités calculées pour le modèle dans lequel les deux orientations possibles des tétraèdres ND_4 sont occupées au hasard dans la masse du cristal. Les données, qui sont beaucoup plus abondantes que dans le premier travail, sont incompatibles avec l'hypothèse d'un modèle ordonné analogue à la phase de basse température, et une preuve supplémentaire de désordre a été trouvée dans la présence d'une pointe dans la diffraction de fond continu pour un angle de BRAGG d'environ 20°. On en a conclu que le mouvement

thermique des atomes d'hydrogène n'était pas à symétrie sphérique, et on a admis une oscillation de rotation de l'ion ammonium dans son ensemble, avec un demi-angle d'environ 10°. Comme on pouvait s'y attendre, le mouvement thermique de l'hydrogène dans NH_4Cl, a été trouvé un peu supérieur à celui du deutérium dans ND_4Cl.

Levy et Peterson (1953) ont également étudié le bromure d'ammonium, qui existe en quatre phases correspondant, dans le cas du composé deutéré, aux transitions :



Les types de structure indiqués pour les différentes phases sont ceux qui décrivent les positions des atomes d'azote et de brome telles qu'elles sont données par la diffraction des rayons X. On a trouvé que la phase de basse température, IV, est de même structure que celle qui a été discutée ci-dessus pour NH_4Cl, avec une distance N — D de 1,026 ± 0,02 Å et un mouvement d'oscillation possible de l'ion ammonium d'un demi-angle de 5°. La phase de température ambiante, II, a une structure en désordre, analogue à celle de la phase de température ambiante pour NH_4Cl et on a fait l'hypothèse d'une oscillation de rotation de l'ion ammonium dans le but d'avoir un accord convenable avec les intensités expérimentales. Dans la structure tétragonale, phase III, l'atome de brome n'est plus entouré tétraédriquement par des atomes de deutérium, mais est au sommet d'une pyramide à base carrée. L'analyse restreinte du diagramme de diffraction limite les données que l'on peut en tirer et l'on n'a pas essayé la variation complète de tous les paramètres. La forme à haute température, phase IV, a été étudiée à 150° C et 200° C ; malheureusement les lignes d'angles élevés à ces températures sont très faibles étant donné l'effet des fortes vibrations thermiques, si bien que l'ensemble des données que l'on peut tirer du diagramme de diffraction est très limité. On a essayé différents modèles comportant des ions ammonium ayant une distance N — D de 1,03 Å. Nous renvoyons le lecteur à l'article original pour les détails des différentes structures possibles qui sont compatibles avec les données de diffraction de neutrons. Il est intéressant de noter que même à cette température élevée, il n'y a pas de rotation libre des ions ammonium. Comme dans le cas des autres phases il est nécessaire d'admettre des corrections différentes de température de Debye pour les différents atomes. Dans le cas de la phase I, la phase de température élevée, la vibration thermique apparente des atomes de brome est particulièrement forte : cela pourrait bien être une conséquence des déplacements désordonnés de ces atomes à partir de leurs positions idéales, étant donné le désordre de leur entourage dans la structure proposée.

Difluorure de potassium.

La détermination des positions de l'hydrogène dans KHF_2, par Peterson et Levy (1952), constitue un bon exemple de la valeur et de la portée des mesures sur cristal unique. Les mesures de diffraction des rayons X avaient localisé les positions du potassium et du fluor, conduisant à la conclusion que la distance F — F est seulement de 2,26 Å, ce qui suggère une forte liaison hydrogène. D'autres méthodes physiques, telles que les infra-rouges et les mesures de constante diélectrique, n'ont pas permis de décider entre deux arrangements également possibles, le premier d'un hydrogène en position médiane, le second, d'un arrangement asymétrique dans lequel l'hydrogène pourrait être dans l'une ou l'autre de deux positions voisines de l'une ou l'autre des deux atomes de fluor. Ultérieurement, d'autres mesures physiques font pencher de façon plutôt décisive en faveur de la première de ces hypothèses.

Les premières mesures de Peterson et Levy ont été effectuées avec des échantillons deutérés en poudre, mais il y eut des difficultés dues à une orientation préférentielle dans les échantillons en poudre pris en masse. Des cristaux uniques de KHF_2 ordinaire furent alors utilisés et lorsque les corrections d'extinction eurent été faites pour les réflexions les plus intenses, des résultats satisfaisants ont été obtenus. Le point qui fut établi en premier lieu était que les positions de l'hydrogène devaient être telles qu'elles ne sauraient entraîner ni un accroissement de la maille élémentaire ni le moindre écart par rapport à la symétrie tétragonale, les intensités de neutrons de différents couples de réflexions (*hko*) et (*kho*) s'étant montrées égales. Ces facteurs montrent que si le groupe F-H-F est asymétrique, il y a alors une distribution désordonnée et non ordonnée entre les deux positions possibles d'hydrogène. On a effectué alors les mesures de quarante-quatre réflexions dans cinq zones différentes et les intensités observées ont été comparées à celles que l'on calcule pour le modèle symétrique et pour des ions linéaires asymétriques, dans un intervalle de valeurs du paramètre x qui détermine la position de l'hydrogène, ou degré d'asymétrie. On a obtenu un bon accord pour le modèle symétrique lorsqu'on a admis des températures de Debye convenables et différentes pour les ions K, H et F et, en outre, que le facteur de température pour le fluor était anisotrope. Avec le modèle asymétrique, aucun choix de facteurs température ne donne d'accord convenable si le paramètre d'asymétrie x a une valeur supérieure à 0,01. Aussi en a-t-on conclu que les atomes hydrogène doivent être,

à moins de 0,1 Å, au milieu de la liaison F-F. Les facteurs de température qui ont été adoptés correspondent aux déplacements quadratiques moyens de 0,22 Å ; 0,34 Å et 0,29 Å pour les ions K, H et F (respectivement) et à une oscillation de rotation notable pour l'ion $F_2^=$, dans le but de rendre compte du facteur de température anisotrope pour l'atome de fluor. C'est surtout la forte vibration thermique de l'atome d'hydrogène qui diminue la précision avec laquelle on peut déterminer le paramètre x.

A ce stade du développement de la diffraction des neutrons, l'emploi, par Peterson et Levy, de leurs données d'intensité (*hko*) pour construire une projection de densité de diffusion des neutrons sur le plan (001) en utilisant des méthodes de synthèse de Fourier, est particulièrement intéressant. Le tracé qui en résulte est représenté figure 1. Comme l'on

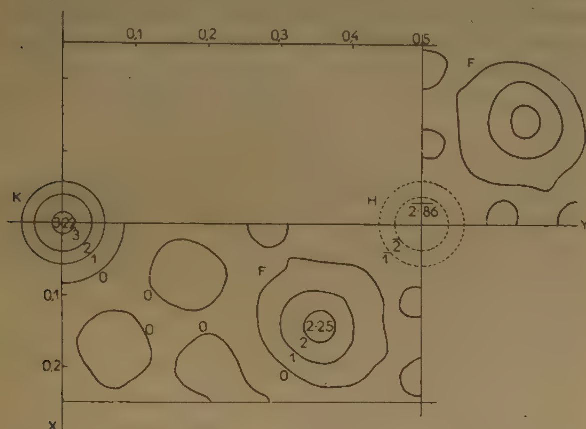


Fig. 1 — Projection sur le plan (001) de la densité de diffraction des neutrons dans KHF_2, montrant l'ion HF_2^- (d'après Peterson et Levy, 1952).

peut s'y attendre, les positions d'hydrogène apparaissent en « creux » négatifs, étant donné l'intensité de diffusion négative d'un noyau hydrogène. Il y a, cependant, d'autres régions de densité de diffusion négative dans la projection, en particulier autour de l'atome de potassium. Cela résulte de l'emploi d'un nombre limité de termes dans les séries de Fourier.

Monophosphate de potassium : synthèse de Fourier.

L'étendue des détails trompeurs qui peuvent se glisser dans des projections de Fourier tracées à partir de données de diffraction de neutrons — comme cela se produit dans le cas de KHF_2 que nous n'avons fait que mentionner — mérite un examen plus poussé si nous voulons connaître le degré de confiance que l'on peut accorder à de telles projections pour déterminer les positions atomiques et la structure moléculaire. Il apparaît vraisemblable que l'emploi de projections de cette espèce devienne de plus en plus nécessaire lorsqu'on examinera des structures de complication croissante.

A strictement parler, la projection de Fourier ne correspondra identiquement à la densité de diffraction dans le cristal que si l'on tient compte d'un nombre infini de termes. Si on limite les séries avant que les termes ne soient devenus négligeables en grandeur, on introduit alors une erreur, tout comme en microscopie, la correspondance entre objet et image cesse d'être une identité lorsqu'on diminue l'ouverture effective. Dans la diffraction des rayons X, l'effet du facteur de diffraction atomique — qui fait décroître rapidement les intensités diffractées puisque θ augmente — accélère la vitesse de convergence des termes des séries de Fourier, ce qui favorise l'effet des vibrations thermiques. Comme nous l'avons déjà signalé, la diffraction des neutrons par les noyaux est, effectivement, une diffraction ponctuelle et il n'y a pas de diminution de diffraction par accroissement de l'angle θ : il s'ensuit que les facteurs de structure diminuent beaucoup plus lentement et que la conséquence de l'emploi d'un nombre limité de termes des séries de Fourier est beaucoup plus importante. Il n'y a pas de doute que, par l'emploi de méthodes convenables, telles que l'utilisation de facteurs artificiels de température pour hâter la convergence (au prix d'un estompage du détail du diagramme) et des synthèses partielles ou complètes de $F_{obs} - F_{cal}$ pour diminuer les effets de diffraction, il soit possible de détecter les points erronés dans les projections et de faire un emploi complet des renseignements utilisables dans les données de diffraction de neutrons. Ce sujet a été étudié par Pepinsky (1953) et nous allons donner un exemple détaillé de points caractéristiques en partant des résultats de Bacon et Pease (1953) pour KH_2PO_4. Il nous faut d'abord noter une limitation supplémentaire des données de diffraction des neutrons. Etant donné la faible valeur, assez défavorable, du rapport de la pointe de diffraction cohérente à l'intensité de fond continu que l'on trouve expérimentalement pour les neutrons, les lignes les moins fortes du diagramme de diffraction peuvent ne pas être détectées, particulièrement pour les angles les plus élevés, pour lesquels les pointes voient leur largeur augmenter, ce qui a pour conséquence que, même pour des réflexions de très forte intensité intégrée, il peut y avoir un comptage de pointe tout à fait négligeable. Aussi, certains termes des séries de Fourier peuvent-ils être entièrement omis.

Les positions des atomes de potassium, phosphore et oxygène dans KH_2PO_4 ont été établies par West (1930) à partir de données des rayons X, ce travail constituant un des premiers exemples de la valeur de la méthode de Fourier pour traiter les résultats de

diffraction des rayons X. Des considérations de symétrie permettent deux possibilités de placer les atomes d'hydrogène dans les structures résultantes et des considérations générales de dimensions atomiques font penser que l'une de ces possibilités constitue l'arrangement probable. La figure 2 montre

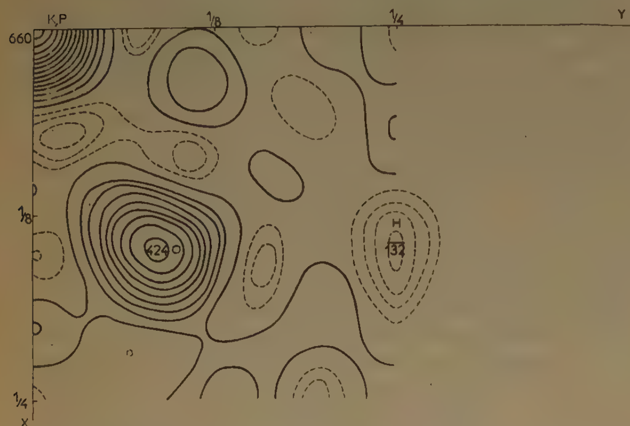


Fig. 2. — Projection préliminaire sur le plan (001) de la densité de diffraction des neutrons pour KH_2PO_4, à température ambiante, effectuée en utilisant les données jusqu'à la réflexion (10.60). Les effets des anneaux de diffraction autour des atomes K, P et O sont très marqués.

Les contours sont tracés à intervalles de 50 unités (échelle arbitraire) ; contours supplémentaires à — 75 et — 125.

une projection de Fourier du plan (001) obtenu à partir de mesures de diffractions de neutrons d'intensités (*hko*) d'un cristal unique. La distance interréticulaire minimum utilisée, de 0,64 Å, était celle de la réflexion (10.60). Les atomes d'hydrogène apparaissent aux emplacements admis par West, mais il y a manifestement des détails très erronés dans les diagrammes qui empêchent toute tentative de définir, par exemple, l'aire précise occupée par les atomes d'hydrogène ou pour reconnaître s'il peut y avoir, disons, un arrangement au hasard entre deux positions hydrogène différant légèrement en paramètre y, et symétriques par rapport à la ligne $y = \frac{1}{4}$. Par comparaison, la figure 3 montre une projection qui renferme beaucoup plus de données d'intensité, s'étendant jusqu'à la réflexion (10.60) avec une distance interréticulaire de 0,46 Å par emploi d'une longueur d'onde réduite de 0,81 Å pour le faisceau de neutrons, au lieu de la longueur d'onde habituelle de 1,08 Å. Les pointes dues à l'atome d'oxygène et aux atomes surimposés de potassium et de phosphore sont plus effilées et rendues plus symétriques, mais la forme détaillée de l'atome d'hydrogène n'est pas résolue et il y a toujours une manifestation prononcée d'anneaux de diffraction, particulièrement autour de pointe K, P. Cela est souligné dans la figure 4, qui est un tracé de la densité apparente de diffusion.



Fig. 3. — Autre projection sur le plan (001) pour KH_2PO_4, effectuée en y incluant les données jusqu'à la réflexion (16.00), montrant une résolution améliorée, mais des effets de diffraction encore marqués. La petite figure est une synthèse de la quantité $F_0 - F_{KPO}$ jusqu'à la réflexion (12.00), intervalle pour lequel il n'y a pas de termes négligés, ce qui suggère la forme réelle de l'atome d'hydrogène.

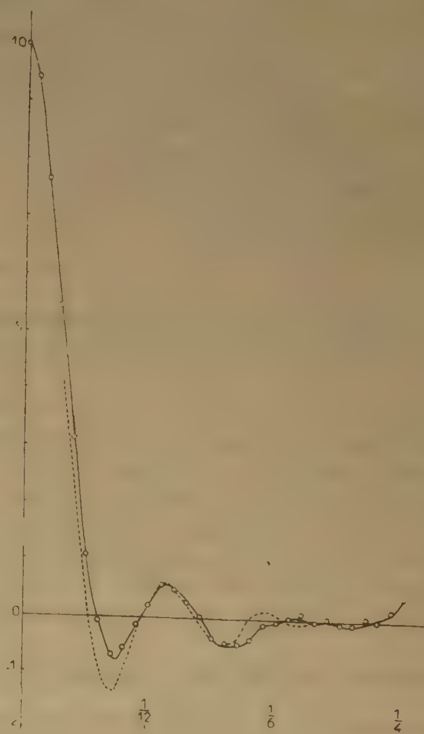


Fig. 4. — Tracé de la densité de diffraction le long de l'axe Y de la figure 3, montrant directement l'effet de diffraction sur la densité apparente de diffusion. La courbe en tirets montre, à titre de comparaison, le résultat du calcul théorique pour une ouverture de dimension finie, correspondant à l'intervalle particulier de réflexions comprises dans la synthèse de Fourier.

sité résultante de diffraction, le long de l'axe y, de la maille élémentaire. Les points le long de cet axe sont relativement éloignés d'atomes autres que ceux au point (0,0) dans la projection et la densité déduite est largement déterminée par les effets de diffraction, comme le témoigne la forte similitude entre la courbe de la figure 4 et celle que l'on déduit théoriquement du cas de diffraction par ouverture finie, correspondant à des séries limitées de FOURIER. Il est à remarquer qu'une démonstration directe des effets de diffraction ne peut être faite facilement de cette façon avec les rayons X, étant donné l'effet du facteur de diffusion atomique dans la diminution des intensités aux angles élevés.

Les figures 2 et 3 sont, essentiellement, des exemples préliminaires de l'emploi de projections de FOURIER. A l'heure actuelle, on essaie différentes méthodes de perfectionnement dans le but d'évaluer quantitativement la précision avec laquelle les positions atomiques peuvent en être déduites. Comme nous l'avons noté en discutant le cas de KHF_2, la forte vibration thermique de l'atome H réduit son amplitude de pointe dans la projection et augmente ainsi la difficulté de déterminer avec précision sa position et sa forme. Une synthèse de la quantité F_o-F_{KPO}, où F_o est le facteur de structure expérimentalement observé et F_{KPO} est la valeur calculée de la contribution des atomes de potassium, phosphore et oxygène, montre un atome d'hydrogène non symétrique, de forme très semblable à celle de la figure 3. Cela fait penser que la distorsion apparente n'est, certainement, pas entièrement due aux anneaux de diffraction provoqués par les pointes intenses K, P et O avec des séries limitées. Cependant, il est toujours possible que des erreurs de détails soient dues à l'absence de termes finis dans les séries, correspondant aux plans dont les réflexions donnent des pointes de diffraction qui sont trop faibles pour être détectées. De fait, une synthèse de F_o-F_{KPO} effectuée en utilisant les données jusqu'à la réflexion (12.00), intervalle au delà duquel il n'y a pas de termes omis, fournit un atome d'hydrogène aux contours estompés représenté dans le petit cadre de la figure 3. Il y a donc des raisons de considérer cette forme elliptique, améliorée, avec une certaine confiance.

On a trouvé, par comparaison entre les intensités calculées et observées, que le facteur de température pour l'effet des vibrations thermiques est, environ, trois fois plus fort pour l'hydrogène que pour les autres atomes : l'hydrogène doit donc être relativement moins fortement lié dans la structure.

Diffraction par les gaz.

Quelques mesures intéressantes de diffraction par les gaz ont été faites par HURST et ses collaborateurs à Chalk-River, où le flux exceptionnellement intense de neutrons fourni par la pile à eau lourde donne des faisceaux diffractés adaptés à la détection expérimentale, et des mesures ont été faites sur des gaz.

Encore une fois, en considérant la différence de comportement des neutrons et des rayons X, nous retrouvons le fait que c'est l'absence d'un facteur angulaire de forme pour la diffraction des neutrons qui est important. Ici, cependant, en opposition avec notre expérience de l'emploi des techniques de FOURIER au cristal unique, l'absence de toute relation angulaire est un avantage important dans le problème en question. C'est ce que montre clairement la figure 5, où l'on a représenté pour l'oxygène gazeux les variations — calculées — de l'intensité diffractée en fonction de l'angle, et pour les neutrons et pour les rayons X. Il y a, dans la courbe (i) qui a été tracée en admettant des diffracteurs ponctuels, ce qui est le cas avec les neutrons, une pointe très nette due à la distance O — O dans la molécule d'oxygène, distance que l'on a supposée être 1,2 Å en calculant la courbe. Avec les rayons X, les atomes ne sont plus des diffracteurs ponctuels et la décroissance rapide de la courbe f, due à la répartition de densité de l'électron externe à des distances comparables à la longueur d'onde incidente, provoque une disparition presque complète de la pointe due à la distance O — O, comme on le voit sur la courbe (ii) de la figure 5. Cette conclusion est bien étayée par les mesures expérimentales. De la courbe (i) de la figure 6, qui donne les résultats des expériences de ALCOCK et HURST (1949) de diffraction des neutrons pour l'oxygène sous une pression de 60 atmosphères, on peut tirer avec une certaine précision la valeur de 1,2 Å pour la distance O — O. Par ailleurs, les données de rayons X obtenues par GAJEWSKI (1932) qui fournissent le tracé de la courbe (ii) de la figure 6 ne permettent d'évaluer aucune distance interatomique avec précision. De mesures analogues faites sur l'azote, ALCOCK et HURST (1951) ont tiré la valeur de 1,11 Å pour la distance N — N. On a étudié d'autres gaz, en particulier le tétrafluorure de carbone, dont le diagramme est cohérent avec une

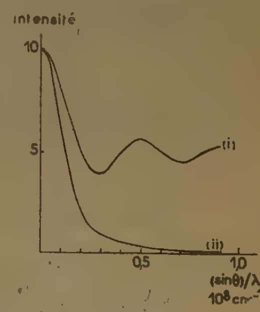


Fig. 5. — Variation — calculée — de l'intensité diffusée dans le cas de l'oxygène gazeux par : (i) des neutrons, dont les noyaux agissent comme des diffracteurs ponctuels ; (ii) des rayons X, pour lesquels il y a un facteur de diffraction atomique qui décroît rapidement avec l'angle. On a admis, pour le calcul de ces courbes, que la distance O-O dans la molécule d'oxygène est 1,2 Å.

molécule tétraédrique d'arête 2,17 Å. On a observé dans le diagramme de diffraction des pointes qui correspondent à la fois à la distance F — F qui est celle de l'arête du tétraède et à la distance C — F qui est le rayon du tétraèdre : 1,33 Å.

Dans une étude plus détaillée du phénomène de diffraction il y a eu lieu de tenir compte de l'effet de vibration moléculaire qui réduit l'intensité diffractée aux angles élevés. Une telle diminution a été observée

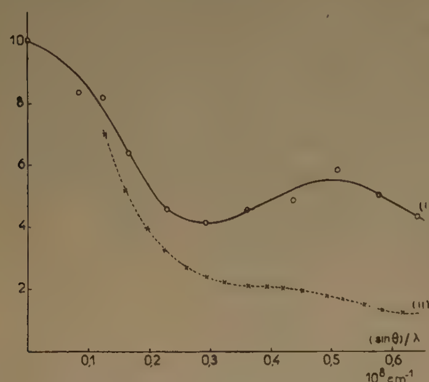


Fig. 6. — Données expérimentales de la diffraction par l'oxygène gazeux : (*i*) de neutrons, telles qu'elles ont été obtenues par Alcock et Hurst (1949) ; (*ii*) de rayons X, telles qu'elles ont été obtenues par Gajewski (1932).

expérimentalement par rapport aux courbes théoriques et on en a déduit, dans le cas de CF_4, que l'amplitude moyenne de vibration est de 0,045 Å.

Une étude théorique de la diffraction de neutrons par les gaz a été faite par Pope (1952).

Diffraction par les solides amorphes et les liquides.

Il semble probable que les études de solides amorphes et de liquides par les neutrons doivent conduire à des résultats plus conséquents que ceux que l'on a par les rayons X, comme cela a été le cas avec les gaz ; mais, jusqu'à présent, ce domaine de recherches n'a pas été exploité à un degré notable. Cependant, quelques études de quartz fondu par Weber (1951) ont montré la présence de pointes à des angles de diffraction plus élevés que ceux qui ont été observés dans le travail aux rayons X de Warren et Biscoe (1938), tout en confirmant les données des rayons X aux angles inférieurs. Cela pourrait bien se révéler un domaine d'études plein de promesses lorsque l'on pourra disposer de neutrons de plus grande énergie et que le nombre de chercheurs dans la diffraction de neutrons augmentera.

Conclusion.

La revue qui précède a brièvement considéré celles des recherches par diffraction de neutrons que l'on peut strictement considérer comme des études de « structure moléculaire ». On peut bien en conclure que, jusqu'à présent, la technique n'a pas été utilisée, dans ce domaine, au degré où elle l'a été pour l'étude, par exemple, de corps magnétiques (pour lesquels la confirmation de certaines vues théoriques des ferro-, antiferro- et ferrimagnétismes étaient entièrement en suspens), ou de problèmes impliquant la distinction entre cathions individuels (ce que les rayons X ne peuvent effectuer), comme les études d'ordre dans les alliages d'éléments de transition ou dans la distribution des cathions dans les spinelles ou les ferrites. Nous pensons que cet apparent dédain du domaine « moléculaire » a été surtout dû au fait que les premiers efforts ont convergé sur les techniques plus directes des poudres, techniques qui se sont révélées adéquates à l'étude des structures cubiques que possède la plus grande partie des corps dont les propriétés magnétiques sont intéressantes. Il est réconfortant de voir que trois équipes différentes de chercheurs à Oak-Ridge, Harwell et Brookhaven, sont activement engagées dans l'emploi des méthodes à cristal unique, lesquelles semblent plus prometteuses dans l'étude des corps cristallisant dans des systèmes de symétrie inférieure. De plus, on projette de réaliser des piles atomiques à flux plus élevé et, lorsqu'elles seront utilisables, le domaine des corps pour lesquels des cristaux uniques suffisamment grands pour donner, avec les neutrons, des vitesses de comptage convenables, sera considérablement étendu. Il est également manifeste que les spectromètres à neutrons pour le travail en cristal unique peuvent être beaucoup plus petits que les appareils volumineux que l'on a initialement calculés et dont on a besoin pour le travail selon les techniques d'analyse des poudres. C'est pourquoi il est probable que nous verrons croître l'intérêt et les recherches dans la détermination des structures moléculaires.

Remerciements

Cet article est publié avec l'autorisation du Directeur de l' « Atomic Energy Research Establishment ».

BIBLIOGRAPHIE

Alcock, N. Z. et Hurst D. G. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1609.
Alcock N. Z. et Hurst D. G. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, 1100.
Bacon G. E. — *Proc. Roy. Soc. A.* (1951), **209**, 397.
Bacon G. E. et Lonsdale K. — *Rep. Prog. Phys.* (1953), 16 (London : Physical Society).

BACON G. E. et LOWDE R. D. — *Acta Cryst.* (1948), **1**, 303.
BACON G. E. et PEASE R. S. — (1953). Non publié.
BARNES W. H. — *Proc. Roy. Soc. A.* (1929), **125**, 670.
BERNAL J. D. et FOWLER R. H. — *J. Chem. Phys.* (1953), **1**, 515.
FRENKEL J. — *Acta Physicochimica.* (1935), **3**, 23.
GAJEWSKI H. — *Physikal Zeit.* (1932), **33**, 122.
GOLDSCHMIDT G. H. et HURST D. G. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, 88.
GOLDSCHMIDT G. H. et HURST D. G. — *Phys. Rev.* (1952), **86**, 797.
HUNT E. B. et RUNDLE R. E. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 4777.
LEVY H. A. et PETERSON S. W. — *Phys. Rev.* (1952), **86**, 766.
LEVY H. A. et PETERSON S. W. — *J. Am. Chem. Soc.* (1953) (sous presse).
PAULING L. — *Phys. Rev.* (1930), **36**, 430.
PAULING L. et EWING F. J. — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 1660.
PEPINSKY R. — *Science* (1935), **117**, 1.
PETERSON S. W. et LEVY H. A. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 704.
POPE N. K. — *Can. J. Phys.* (1953) (sous presse).
RUNDLE R. E. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 1719.
RUNDLE R. E. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 4172.
RUNDLE R. E., SHULL C. G. et WOLLAN E. O. — *Acta Cryst.* (1952), **5**, 22.
SHULL C. G., WOLLAN E. O., MORTON G. A. et DAVIDSON W. L. — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 842.
SIMON F. — *Ann. Physik.* (1922), (4), **68**, 241.
WARREN B. E. et BISCOE J. — *Journ. Am. Ceramic Soc.* (1938), **21**, 259.
WEBER A. H. — *A. E. C. U.* (1951), 1587.
WEST J. — *Zeit. f. Krist.* (1930), **74**, 306.
WOLLAN E. O., DAVIDSON W. L. et SHULL C. G. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1348.

DISCUSSION

M. Haïssinsky. — Je signale qu'un groupe de chercheurs suisses (ROSSEL, KELLER et GIBERT) ont examiné, en 1946, divers problèmes de structure moléculaire par diffusion des neutrons lents aux températures de l'azote et de l'hydrogène liquides. Ils ont étudié en particulier la question de la liaison hydrogène et le comportement de KH_2PO_4 au-dessus et au-dessous du point CURIE ferroélectrique.

M. Bacon (à M. Haïssinsky). — Les mesures de KH_2PO_4 ont toutes été effectuées à la température ambiante, mais l'étude est actuellement poursuivie à la température de l'air liquide et à l'état ferroélectrique.

La tâche de réunir des données d'intensité correctes est fastidieuse, et environ six mois de travail expérimental ont été nécessaires pour obtenir les projections définitives (001) et (010).

SPECTRES X ET LIAISON CHIMIQUE

par Y. CAUCHOIS

Laboratoire de Chimie Physique, Paris.

Chacun sait que les spectres de rayons X caractérisent en premier lieu *l'atome*. L'analyse des émissions et des absorptions X permet la détermination des énergies de liaison des électrons dans les couches profondes normalement complètes, c'est-à-dire des niveaux d'énergie *atomiques*. Cependant, il est également bien connu que les spectres X d'absorption, ainsi que les émissions X et principalement celles qui mettent en jeu les électrons qui, dans l'atome libre, ne sont que faiblement liés (appartenant aux couches les plus extérieures, complètes ou non) sont affectées par l'état de liaison de l'atome. C'est à ce titre que la spectroscopie X prend place, en principe, parmi les méthodes d'étude des structures moléculaires. Quoique l'observation des modifications des spectres remonte à 1920 et quoiqu'il existe sur ce sujet une littérature déjà très volumineuse, nous ne pouvons pas dire que la spectroscopie X ait beaucoup contribué jusqu'ici à la résolution des problèmes concernant les structures des molécules. A l'exception de quelques rares et difficiles observations sur les gaz rares, les spectres d'émission X des gaz n'ont à peu près pas été recherchés ; les travaux sur l'émission X des gaz moléculaires restent pratiquement à faire ; ils seraient fort intéressants, mais ils se présentent *a priori* comme très difficiles. Des observations rigoureuses, correspondant vraiment à un état chimique défini, demanderaient l'emploi de l'excitation indirecte ; c'est-à-dire l'analyse d'un rayonnement de fluorescence de beaucoup plus faible que le rayonnement d'excitation cathodique directe qui est lui-même déjà très faible. L'emploi de méthodes spectroscopiques avec focalisation du rayonnement dispersé ne compense que partiellement cet énorme désavantage des radiateurs gazeux par rapport aux radiateurs solides, principalement dans la région des grandes longueurs d'onde. L'étude pourrait et devrait être tentée ; mais une difficulté supplémentaire réside dans le fait que seule la spectroscopie des grandes longueurs d'onde peut apporter des résolutions suffisantes dans l'échelle des énergies pour que les énergies et les modes de liaison soient atteints par l'intermédiaire du spectre X. Il faut donc disposer un volume gazeux émissif dans une enceinte spectrographique vidée ou en contact avec elle par l'intermédiaire d'une paroi perméable aux rayons mous et résistante à la pression. Il y a là des problèmes techniques difficiles à résoudre. C'est pourquoi les travaux sur les gaz sont presque exclusivement limités aux spectres d'absorption. Dans cet ordre d'idées, il faut rappeler les travaux de l'école suédoise sur les gaz rares et sur les spectres d'absorption du chlore et du soufre et de leurs composés gazeux ; et ceux de l'école hollandaise sur l'absorption de $GeCl_4$ et $AsCl_3$ et son interprétation. Ces travaux remontent déjà à une vingtaine d'années. PETERSEN développait à cette occasion une théorie très intéressante de l'absorption X par les gaz moléculaires. Mais ses résultats ne sont pas vérifiés quantitativement par l'expérience. Vers la même époque, PRINS donnait une remarquable étude sur l'absorption de quelques gaz dont la molécule d'azote, dans le domaine très mou et il esquissait son interprétation en relation avec les niveaux optiques (*).

Depuis lors, les publications sur ces questions sont restées à peu près inexistantes, sous réserve, peut-être, de travaux soviétiques dont je n'aurais pas eu connaissance. On peut le regretter ; mais puisque notre laboratoire est l'un de ceux qui aurait pu se consacrer à de tels travaux, je justifierai immédiatement cette carence par le fait que la spectroscopie X *des solides*, plus facilement abordable, offre un champ d'activité encore inépuisé ; au cours des dernières années, un regain d'intérêt s'est manifesté pour l'application de la spectroscopie X à l'étude des solides. Les travaux expérimentaux ont porté sur l'analyse de la distribution des énergies des électrons dans les solides et particulièrement sur l'étude des bandes et des niveaux de faible énergie des métaux purs et des alliages. Une nouvelle théorie, très intéressante, a été construite pour le comportement des électrons des impuretés dans un métal, théorie applicable au cas où l'impureté est l'atome ionisé en couche profonde, c'est-à-dire au mécanisme des spectres X caractéristique dans le cas des métaux. En outre, des études expérimentales critiques ont été faites à l'aide de nombreux composés chimiques sur les discontinuités d'absorption et sur les structures à leur proche voisinage, ainsi que sur divers types d'émissions. Elles ont pour but d'établir des relations directes entre la valence et le mode de

(*) Les références à ces travaux se trouvent dans la monographie de l'auteur citée à la bibliographie.

liaison des atomes dans le cristal, d'une part, et les caractères du spectre observé, d'autre part. Pour préciser l'exposé de ces questions, nous allons considérer quelques-uns de ces travaux dont le choix me semble justifié.

L'influence de l'état de liaison est à attendre en premier lieu au voisinage des limites de séries. Il n'est pas exclu que l'on puisse observer des structures de multiplets sur des transitions qui mettent en jeu des niveaux plus profonds de la plupart des atomes, par le fait des couplages entre les moments angulaires de configurations extérieures non saturées et de la lacune X. Cette interaction devrait conduire à une structure fine des émissions X considérées en général comme purement atomiques, telles que le doublet Kα des éléments de numéros atomiques supérieures à 11, par exemple. Par suite de la largeur propre des raies spectrales X, la structure fine correspondante ne s'observe généralement pas ; mais elle affecte la largeur totale des différentes raies. Toute altération de la configuration électronique extérieure et les interactions d'atomes voisins de l'atome émissif peuvent modifier l'énergie des niveaux relativement profonds — niveaux complets dans l'atome normal et que nous appelons niveaux X. Il peut alors se produire un déplacement observable de raies d'émission, telles que $K\alpha_1$ et α_2, sans parler de variations de leurs largeurs et de leur degré d'asymétrie. Nous citerons l'exemple du doublet Kα du soufre. Dans l'atome de soufre, les couches K, L et M_I sont complètement remplies, la couche $M_{II, III}$ est en formation. La configuration électronique est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$. Les six électrons M ($3s^2$, $3p^4$) sont les électrons de valence. Les transitions les concernant devraient être les plus affectées par la liaison chimique. Mais elles donnent naissance à des émissions relativement faibles. L'étude expérimentale de Kα, c'est-à-dire des transitions $K\ L_{II}$, $K\ L_{III}$ qui se situent vers 5,36 Å, est plus simple. Elle a été reprise récemment après d'autres auteurs, par Faessler (1), en excitation indirecte. Il en tire les conclusions que nous résumerons ici.

L'influence du degré d'oxydation du soufre se manifeste sans ambiguïté sur le doublet Kα.

Lorsque l'on passe du soufre élément (rhomboédrique) aux composés du soufre dont le degré d'oxydation croît de + 2 (thiopipéridine) à + 4 (sulfites) et à + 6 (sulfates), le doublet se déplace vers les grandes fréquences ; lorsque l'on passe au degré d'oxydation —2(sulfures), le doublet se déplace vers les petites fréquences. La séparation des composantes ne semble pas nettement affectée. Les déplacements d'ensemble sortent clairement de l'erreur expérimentale (de l'ordre de 0,05 uX) comme le montre le tableau I. Les déplacements varient entre — 0,14 et + 1,19 eV par rapport au soufre élément. La courbe de la figure 1 illustre les résultats. Elle a été, inversement, employée par Faessler pour tenter de déterminer les différents degrés d'oxydation du soufre dans des complexes où il peut se trouver à

Tableau I

Substance	Degré d'oxydation	Raie	λ uX.	Δλ	δλ		δE (eV)
Sulfates	S^{6+}	α_1	5358,08	2,81	— 2,75	— 2,76	1,19
		α_2	60,89		— 2,77		
Sulfites	S^{4+}	α_1	58,63	2,84	— 2,20	— 2,20	0,95
		α_2	61,47		— 2,19		
Thiopipéridine.	S^{2+}	α_1	60,13	2,80	— 0,70	— 0,72	0,31
		α_2	62,93		— 0,73		
S Rhomb. ..	S^0	α_1	60,83	2,83		—	—
		α_2	63,66				
Sulfures.....	S^{2-}	α_1	61,15	2,84	+ 0,32	+ 0,33	0,14
		α_2	63,99		+ 0,33		

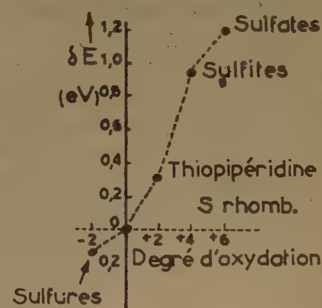


Fig. 1.

différentes valences formelles, comme les polythionates, par exemple $K_2S_nO_6$ (où n = 3 à 6). Le diagramme de la figure 2 schématise les résultats obtenus ; les polythionates ont montré, au lieu du

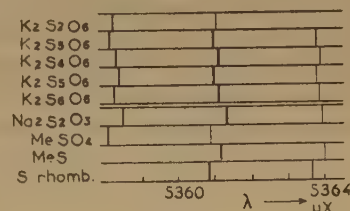
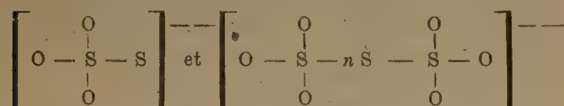


Fig. 2.

doublet habituel, un *triplet* Kα dont la composante centrale est la plus intense. Il en est de même avec le thiosulfate de sodium. FAESSLER interprète ce triplet comme la superposition de deux doublets dont les composantes extrêmes coïncident (*). L'un des doublets s'identifie au doublet Kα pour le degré d'oxydation + 6, avec toutefois un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde. La position de l'autre doublet ne diffère pas beaucoup de celui des sulfures (- 2). Les observations spectroscopiques sont donc en accord avec ce que suggèrent les analyses de la structure cristalline par diffraction X ; la formule proposée pour les polythionates comprendrait bien une chaîne d'atomes S portant à chacune de ses extrémités un groupe SO_3. D'après les discussions de ces structures dans le traité de PAULING [7], nous savons bien que deux « sortes » d'atomes S prennent place dans des ions complexes comme l'ion S_3O_6 du trithionate : ceux de la liaison S—O, étroitement apparentés à ceux du sulfate ; avec une distance S—O de 1,5 Å comme dans le sulfate, et ceux de la liaison S—S, avec une distance S—S de 2,16 Å qui suggère une liaison simple. Il fallait donc s'attendre *a priori* à l'apparition de deux spectres plus ou moins distincts correspondant à ces deux modes de liaison du soufre dans l'ion complexe. Donc tous les ions complexes du type :

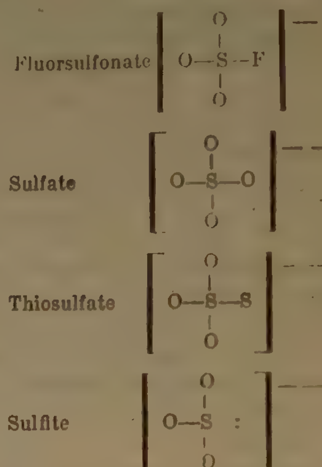


doivent donner deux doublets Kα décalés l'un par rapport à l'autre. L'expérience montre qu'il en est ainsi, avec apparence de triplet. Sachant que le rapport d'intensité $K\alpha_1/K\alpha_2$ est égal à 2, FAESSLER a tenté de contrôler les rapports d'intensité apparents dans le triplet expérimental en fonction du nombre d'atomes de soufre liés, en moyenne, suivant les deux modes de liaison en jeu ; les valeurs calculées pour les trois composantes du triplet étant par exemple :

4 : 4 : 1 pour $K_2S_3O_6$
2 : 3 : 1 pour $K_2S_4O_6$
4 : 8 : 3 pour $K_2S_5O_6$
2 : 5 : 2 pour $K_2S_6O_6$,

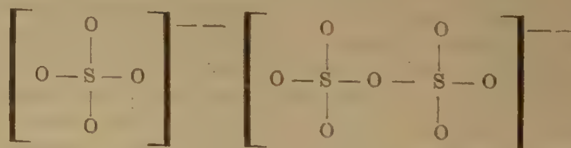
les courbes photométriques d'intensité montrent une variation en bon accord d'ensemble avec ces prévisions, mais sans qu'il soit possible de préciser davantage.

Pour le dithionate $K_2S_2O_6$, où les deux soufres doivent être équivalents et correspondre à la valence globale + 6, on trouve bien un doublet et non un triplet, mais légèrement déplacé vers les petites énergies par rapport au doublet du sulfate. Cet exemple se rattache à un problème plus général : celui des faibles déplacements supplémentaires (que nous avons négligés dans ce qui précède) dus à l'influence de la nature de l'atome lié au soufre, dans le cas d'une valence formelle déterminée. FAESSLER l'a étudié, entre autres, sur la série suivante :



Quand on passe de SO_4^{--} à SO_3F^-, c'est-à-dire quand on substitue à un atome d'oxygène un atome de fluor, plus électronégatif, on peut s'attendre à ce que l'atome de soufre devienne, si l'on peut dire, plus électropositif ; donc à ce que le doublet Kα se déplace vers les grandes énergies ; c'est ce que l'on constate. Si l'on passe de SO_4^{--} à $S_2O_3^{--}$, c'est-à-dire si l'on remplace un atome d'oxygène par un atome de soufre, moins électronégatif, on peut inversement s'attendre à ce que le doublet se déplace vers les petites énergies ; l'expérience confirme encore ce point. Enfin, le doublet se déplace encore un peu vers les petites énergies lorsque l'on passe au sulfite où l'atome S reste porteur d'un doublet électronique libre.

Les pyrosulfates (*) $S_2O_7^{--}$ montrèrent un doublet non discernable de celui des sulfates, indiquant même liaison des deux soufres :

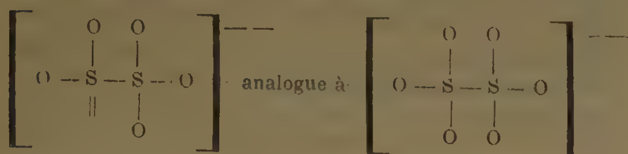


Mais les pyrosulfites (**) $[S_2O_5]^{--}$ montrèrent un doublet déplacé vers les grandes énergies par rapport

(*) *N. B.* — On a vérifié que chaque produit initialement pur reste pratiquement inaltéré par l'irradiation.

(*) FAESSLER les appelle disulfates.
(**) FAESSLER les appelle disulfites.

aux sulfites $[SO_3]^{--}$; on constate que ce doublet se situe entre celui de $[SO_3]^{--}$ et celui de $[SO_4]^{--}$. Faessler en conclue que ce que j'appellerai le nombre de lacunes électroniques du soufre est plus grand dans l'ion $[S_2O_5]^{--}$ que dans l'ion $[SO_3]^{--}$, ce qui est conforme à la représentation :



en accord avec les études cristallographiques et retenue par Pauling.

Des études du même genre ont été faites par Faessler sur l'influence de la nature de l'atome lié au soufre dans le cas d'un degré d'oxydation plus faible.

A l'occasion des résultats de Faessler, on peut se poser la question de l'origine des différences de fréquence observées en fonction des modifications du nuage électronique de l'atome consécutives à la variation du degré d'oxydation.

Le problème théorique n'est pas aussi simple que l'on pourrait croire. La modification d'une fréquence d'émission peut résulter de la modification de l'un ou de l'autre des niveaux d'énergie entre lesquels a lieu la transition, ou des deux.

L'expression de Bohr-Sommerfeld pour l'énergie d'un niveau X développée en puissances croissantes de son numéro atomique Z, comprend un terme principal en Z^2 suivi de termes en Z^4, etc... qui expriment les corrections de spin et relativité. Dans le terme en Z^2, Z apparaît diminué par une constante d'écran σ_1 qui représente à la fois les effets des électrons plus intérieurs et des électrons plus extérieurs que la couche considérée, sur la charge effective ; dans les termes en Z^4, Z apparaît diminué par une constante d'écran σ_2 qui est surtout due à l'effet d'écran des seuls électrons intérieurs. Nous pouvons, en première approximation, attendre une influence de l'état de liaison atomique sur l'énergie des différents niveaux X par l'intermédiaire de la première constante d'écran σ_1, donc sur le terme proportionnel à Z^2.

Nous écrirons pour la valeur absolue de l'énergie E_n d'un niveau de nombre quantique n :

$$E_n \simeq Rch \frac{(Z - \sigma_0)^2}{n^2} - \sum_i f\ (z_i,\ \rho_i)$$

où σ_0 représente le seul effet d'écran des électrons intérieurs exclusivement, z_i le nombre des charges électroniques extérieures dans une couche i ou sur une orbitale i, ρ_i le rayon de l'orbitale i dans l'unité atomique a_0, rayon de la première orbite de Bohr pour l'hydrogène. La somme doit être étendue à toutes les orbitales i extérieures au niveau n. La fonction $f(z_i, \rho_i)$ peut être représentée, sous d'importantes réserves, concernant spécialement l'écart à une symétrie sphérique globale par la fonction $z_i e^2/\rho_i a_0$. Quoiqu'il en soit, on voit que l'énergie du niveau X considéré doit diminuer quand le nombre d'électrons extérieurs associés en moyenne à l'atome augmente, puisque $f(z_i)$ doit être dans l'ensemble une fonction croissante de z_i, pourvu toutefois que l'influence de ce facteur z_i soit prépondérante ou de même sens que celle due à la variation simultanée de ρ_i. C'est ce qui se passe dans le cas des potentiels successifs d'ionisation déduits des termes optiques d'un atome où (l'expérience le montre) les énergies d'ionisation pour l'atome dépouillé de son cortège électronique extérieur sont très supérieures aux énergies d'ionisation X correspondantes, observées dans l'atome qui a conservé sa population électronique extérieure (*).

La situation n'est pas la même lorsque l'atome a formé des liaisons avec des atomes voisins. Il est alors probable *a priori* que le rôle de l'extension des orbitales de liaison sera très grand. Nous savons, d'après le comportement des constantes d'écran dans la région des éléments de transition et surtout des terres rares, que l'extension d'une orbitale influe fortement sur l'énergie des niveaux voisins. Le mode de liaison qui conditionne la grandeur de ce que nous définissons comme rayons ionique, atomique ou de covalences diverses et le degré d'hybridation de la liaison en dehors de son caractère dominant, interviennent sur la distribution radiale des charges à associer à l'atome dont nous voudrions calculer les niveaux, d'une manière très importante par rapport à la valeur du nombre des charges que fait apparaître la notion de degré d'oxydation. Ce nombre même, si nous l'acceptions, négligerait en général une partie importante des charges qui doivent effectivement intervenir dans le calcul de l'écran total. De plus, la distribution azimutale des charges, c'est-à-dire la direction des liaisons ou la nature des orbitales de valence, doit intervenir aussi. A ma connaissance, le calcul le plus simple même, basé sur les seules interactions électrostatiques, n'a pas été fait.

La variation d'énergie d'un niveau profond, en l'espèce le niveau K du chlore, en fonction de son degré d'oxydation, avait été envisagée il y a longtemps par Wentzel (**), afin de comprendre le déplacement de la discontinuité d'absorption K vers

(*) Voir aussi les résultats relatifs aux atomes ionisés plusieurs fois en couches profondes, Y. Cauchois, *Journ. de Phys.*, S. VIII, T. V, 1, 1944.
(**) G. Wentzel, *Naturwiss*, 1922, **10**, 464.

les grandes énergies, lorsque l'on passe des chlorures (Cl^-) aux perchlorates (Cl^{7+}). La représentation de WENTZEL consiste tout d'abord à distribuer les électrons extérieurs de Cl^- sur une sphère chargée, extérieure aux orbites K et L. On peut l'appeler la sphère M. Dans le cas de Cl^-, elle porte huit charges ; dans le cas de Cl^{7+}, elle n'en porte aucune et elle est dite « virtuelle ». Le travail effectué pour transférer un électron K jusqu'à la sphère M réelle ou virtuelle est le même quelle que soit sa charge. Le travail effectué pour le transférer de là jusqu'à l'infini est beaucoup plus faible si la sphère M est chargée. Le cas est le même que pour les potentiels d'ionisation X et optiques. Cette image laisserait attendre une même différence sur l'énergie nécessaire pour transférer un électron K ou un électron L jusqu'à l'infini, donc une même fréquence pour l'émission $K\alpha$ quel que soit le degré d'oxydation, dans le cas du soufre ou du chlore ou de tout autre atome. Mais l'image des sphères chargées concentriques est beaucoup trop grossière. Nous devons la remplacer par un modèle atomique conforme à la mécanique ondulatoire — ou tout au moins tenir compte de ce que la théorie quantique des spectres appelait la pénétration des orbites. On conçoit alors que l'effet d'écran des électrons extérieurs M, par exemple, sur le travail d'ionisation K, sera plus important que sur le travail d'ionisation L ; puisque les distributions radiales L et M se recouvrent plus fortement. On voit que plusieurs facteurs interviennent d'une manière complexe pour aboutir au déplacement du doublet $K\alpha$ observé pour le soufre dans le travail cité.

En l'absence d'estimations théoriques, j'ai tenté de justifier les déplacements observés pour le soufre à l'aide des déplacements des limites de grande fréquence des émissions K et L. Le seul cas connu dans la région L est celui des sulfures métalliques étudiés par SKINNER. Cet auteur localise la discontinuité L_{III} du soufre élément à environ 161 eV d'après la forme d'une bande d'émission qui serait due, selon lui, aux transitions vers $2p$ d'un électron à l'état hybride $3s + 3d$. Il localise ensuite la « discontinuité » L_{III} du soufre dans ZnS à environ 153 eV, donc à environ — 8 eV de là, mais à la limite d'une bande d'émission essentiellement $3p$. Si l'on reporte la limite L_{III} de l'émission, pour ZnS, au bord de grande fréquence de la composante $3d$ de cette émission, nous obtenons environ 166 eV, soit un décalage de + 5 eV par rapport à l'élément. Les spectres d'émission K dans la région de la limite de grande fréquence, ont été analysés par plusieurs auteurs, en excitation directe. Les résultats sont peu clairs par suite de l'altération chimique du produit d'une part, et parce que, d'autre part, les mesures se rapportent aux maxima et non aux limites des bandes observées. Un examen critique des données bibliographiques conduit à un déplacement probable de la limite d'émission K inférieur à + 4 eV et sans doute de l'ordre de + 2 eV lorsque l'on passe de S à S^{2+}.

L'ordre de grandeur des déplacements K et L semble ici en désaccord avec les conclusions *a priori*.

Leur différence, d'environ — 3 eV, ne pourrait d'ailleurs être raisonnablement comparée à la valeur expérimentale de — 0,11 eV observée par FAESSLER dans le mécanisme schématisé figure 3 que si l'hybridation des états à la surface des distributions occupées était complète, ce qui ne peut être exact. Mais nous ne sommes pas encore sûrs du mécanisme des émissions X de conductibilité. Il faut, plus probablement, faire intervenir des niveaux liés, situés au-dessous de la bande occupée, ce qui faciliterait d'ailleurs les comparaisons.

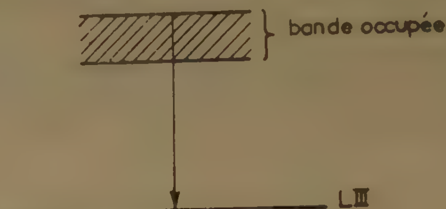


Fig. 3.

Si nous admettons, d'après les données expérimentales citées, que le niveau K est moins affecté que le niveau L_{II} ou L_{III} par la distribution des charges extérieures, on pourrait tout d'abord tenir son déplacement pour négligeable.

Les déplacements du doublet $K\alpha$ observés par FAESSLER indiqueraient alors que l'énergie du niveau L_{III} est, en valeur absolue, plus grande pour le soufre fortement ionique des sulfures que pour le soufre essentiellement covalent de l'ion $(SO_4)^{--}$. Ce résultat serait qualitativement explicable, si nous admettons que la charge moyenne du nuage électronique du soufre reste à peu près la même ou de peu d'influence sur l'énergie E_n, tandis que le facteur prépondérant dans le terme Σ serait le rayon des orbitales, donc l'extension du nuage. En négligeant la distribution azimutale des charges — ce qui est une mauvaise approximation — et en attribuant aux distributions de charges des extensions comparables respectivement au rayon ionique (pour S^{2-}) soit 1,84 Å, au rayon de covalence ordinaire 1,04 Å dans les composés à degré d'oxydation positif, ou moins encore dans les complexes covalents comme $(SO_4)^{--}$ où l'on a reconnu une contraction des distances interatomiques (doubles liaisons), ce qu'il

faudrait aussi discuter, on pourrait interpréter qualitativement les faits d'expérience et d'autres du même genre. Cependant, le cas du soufre pur rhomboédrique prouve bien que tout cela n'est pas si simple, puisqu'avec des interdistances S—S indiquant un rayon atomique du même ordre que les composés covalents, il montre une autre position du doublet.

D'une manière générale, il est difficile de déduire des résultats expérimentaux des données sans ambiguïté sur les énergies de transfert des différents électrons atomiques jusqu'à un état « à l'infini », à vitesse nulle dans le vide. Les fréquences observées pour l'absorption comme pour l'émission correspondent à des transitions où l'état physicochimique peut modifier à la fois les deux niveaux en jeu. De plus, l'absorption correspondrait à un état final où les électrons de faible énergie sont placés dans le champ de l'atome profondément ionisé ; tandis que l'émission décrirait la situation de ces électrons dans l'atome normal. Il résulte de ces remarques et de l'incertitude encore existante sur les véritables mécanismes de l'émission et de l'absorption X des métaux et des composés chimiques qu'il est bien difficile encore de sortir de l'empirisme dans la compilation des données d'expérience.

Remarquons que l'hypothèse de la constance de l'énergie du niveau K, définie comme l'énergie nécessaire pour transférer un électron du niveau K jusqu'à un espace vide extérieur où il aurait une vitesse nulle, n'est pas en contradiction avec l'observation expérimentale de modifications du spectre d'absorption K avec l'état chimique. En effet, la discontinuité et les structures mettent en jeu l'énergie du niveau K défini ci-dessus et celles de niveaux, vers lesquels ont lieu les transitions d'absorption, fortement influencées par l'état physicochimique.

Les travaux les plus nombreux sur les variations du spectre avec l'état physicochimique sont précisément relatifs aux spectres d'absorption, tout au moins dans la gamme de longueurs d'onde où ils sont facilement observables. On sait que là encore une règle générale indique, dans une terminologie qui reste à préciser, que la « position de la discontinuité » dépend de la valence ; très généralement, la fréquence de la discontinuité augmente quand on passe d'un métal à un composé de ce métal ; dans le cas particulier des oxydes métalliques, KUNZL a montré que, pour un même élément, le déplacement, par rapport au métal, augmente avec la valence. Dans certains groupes de métaux, le déplacement ne dépend que de la valence et non du métal. Nous avons retrouvé la règle du déplacement apparent avec la valence dans de nombreux cas d'espèce. Les tableaux II et III rapportent les résultats obtenus par Mlle MANESCO ([2], [3]) pour rhénium et uranium. La question a été reprise par les spécialistes russes pour essayer de préciser la localisation de la discontinuité à laquelle la règle de KUNZL doit s'appliquer. On peut ensuite en faire usage dans les cas d'ambiguïté de la valence. Nous avons donné une application

TABLEAU II

Déplacement de la discontinuité L_{III} du rhénium avec le degré d'oxydation

	λ (uX)	δ (eV)	Degré d'oxydation
Re métal	1174,63	0	0
ReO_2, 2 H_2O	1174,26	3,39	4 +
ReO_4K	1174,08	$5,0_1$	7 +

TABLEAU III

Déplacement des discontinuités L_{III}, L_{II} et L_I de l'uranium avec le degré d'oxydation

	L_{III}	L_{II}	L_I	Degré d'oxydation
U métal	0	+ 0	0	0
UO_2..........	+ $2,8_4$	+ $3,1_2$	+ 7 eV	4 +
UO_3..........	+ $5,1_5$	+ $7,4_5$	+ 11	6 +

de cette méthode, lors d'une précédente réunion de physico-chimistes, au problème des oxydes du nickel. La règle empirique sur le déplacement global de la discontinuité d'absorption est donc susceptible de rendre des services. La figure 4 donne une représentation schématique de l'accroissement de la fréquence d'absorption lorsque l'on passe de l'élément métallique à un composé isolant ; si la bande inoccupée s'élève d'autant plus au-dessus du niveau F que la valence est plus grande, le schéma rend compte des faits d'expérience. Il est évidemment beaucoup trop simpliste.

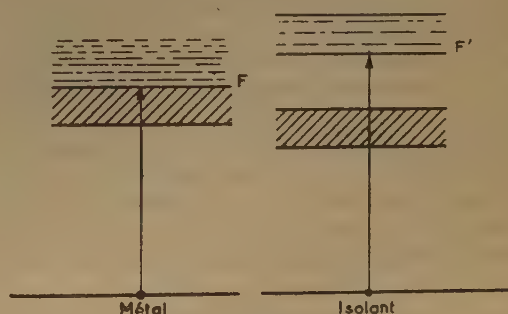


Fig. 4.

Il rend compte de la position respective des discontinuités d'absorption et d'émission dans les

conducteurs et dans les isolants, position qui fournit un critère de la conductibilité électronique ; l'auteur a discuté ces questions à l'occasion d'un congrès sur l'état solide (4).

Mais le problème de la corrélation entre les discontinuités d'absorption X et la valence chimique, ainsi résolu empiriquement, est vraiment trop grossièrement traité, du point de vue de la définition de la discontinuité, ainsi que du point de vue de la notion même de valence.

A l'aide des techniques actuelles, une discontinuité d'absorption apparaît en général beaucoup plus compliquée que ne le laisse comprendre sa désignation même. La variation du coefficient d'absorption au voisinage d'une fréquence propre, correspondant à l'effet photoélectrique dans une couche X, ou plus simplement la variation correspondante de l'intensité transmise à travers un écran dans cette région de fréquence, ne montre pas seulement, en général, deux régions de variation monotone séparées par une chute brusque. Pour nous limiter au voisinage de la discontinuité, c'est-à-dire abstraction faite des structures de KRONIG (dues à la structure cristalline) ou de KRONIG-PETERSEN (dues aux interactions atomiques dans la molécule), nous savons qu'il existe le plus souvent des « accidents » de la courbe d'absorption, parmi lesquels d'une part les raies d'absorption, dénommées raies blanches pour leur apparence dans les spectres négatifs originaux photographiés ; d'autre part, les chutes successives d'intensité marquées, par exemple, par la présence de deux ou plusieurs branches successives de la discontinuité d'absorption globale. L'aspect du phénomène dépend à la fois de la distribution des énergies en jeu, des mécanismes de l'absorption, des largeurs propres des transitions d'absorption possibles et de leurs intensités, c'est-à-dire des effets intrinsèques relatifs à l'absorption ; mais aussi du pouvoir de résolution du spectrographe ou spectromètre analyseur. Celui-ci, qui dépend évidemment de l'appareil lui-même, varie beaucoup avec la gamme de longueurs d'onde où se placent les observations.

La première chose que l'on doit se représenter, c'est que la discontinuité d'absorption et son voisinage immédiat résultent de la composition de raies d'absorption, plus ou moins larges, plus ou moins intenses, plus ou moins séparées qui dépendent directement de l'état physicochimique de l'élément. Le cas de l'atome libre, où la discontinuité apparaît comme le bord de faible énergie de la première raie d'absorption d'une série de raies de résonance, a été clarifié par PARRATT dans son travail fondamental sur l'argon (*). Le cas du métal à distribution quasi-continue de niveaux de FERMI-SOMMERFELD a été considéré par RICHTMYER et RAMBERG (*). Le problème de la formation des raies blanches a été étudié dans divers cas par N. F. MOTT et l'auteur (5) sur la base de trois mécanismes possibles.

Existence d'une distribution d'états à grande densité, comme dans le cas des états inoccupés des métaux de transition, qui donnent lieu à des raies blanches très prononcées sur L_{II} et L_{III} ;

Existence d'états relativement étroits liés à l'atome ionisé, comme dans le cas de la formation de niveaux quantifiés, consécutive à l'ionisation X, sous la bande inoccupée des isolants ;

Résonance entre un « trou de potentiel » où se situent des niveaux quantifiés virtuels et l'amplitude de la fonction d'onde de l'électron éjecté, donnant naissance à une forte probabilité de transition, comme dans le cas, probablement, de l'absorption K d'éléments tels que Ga ou As dont le caractère métallique est à peine marqué.

La complexité de la chute totale d'intensité (**) elle-même peut résulter, soit de la résolution incomplète de raies blanches de ce genre, soit de modifications des densités et de changements des caractères de symétrie des états d'une distribution quasi continue vers laquelle se font les transitions d'absorption, ayant pour conséquence des changements des probabilités de transition ; soit de mélanges plus ou moins compliqués de ces diverses causes. Les modifications des états extérieurs dues à la liaison chimique peuvent affecter l'une ou l'autre ou plusieurs de ces causes de complexité du spectre globalement observable. Elles peuvent aussi — comme nous l'avons vu pour les niveaux du soufre — affecter le niveau X même qui participe à la transition d'absorption. Il s'ensuit qu'il est difficile de traiter d'une manière générale le problème de la modification du spectre d'absorption avec l'état chimique. Il faut remarquer, en outre, au contraire de ce qui se passe pour le spectre d'émission, que les états extérieurs en jeu ne sont pas ceux de l'atome ou de l'ion ordinaire, mais ceux de l'atome Z ionisé en couche X qui ressemble à l'atome $Z + 1$.

Pour fixer les idées, nous allons rapporter à titre d'exemple quelques résultats d'analyses récentes de spectres d'absorption d'où se dégage une corrélation avec l'état de liaison chimique.

Plusieurs laboratoires ont analysé les spectres d'absorption K des métaux de transition du groupe du fer qui se situent entre 1,4 et 2 Å environ. Dans ce domaine, l'analyse se fait dans l'air. Les différents appareils : spectromètres à deux cristaux, spectrographes à un cristal plan de grand diamètre, spectrographes à cristaux courbés à grand pouvoir de réso-

(*) Références dans la monographie de l'auteur.

(*) Le lecteur peut se reporter à la référence 6.
(**) Référence 4.

lution, tels qu'ils ont été employés à Madison par BEEMANN et ses collaborateurs, à Groningen par COSTER et ses collaborateurs, en particulier KIESTRA, ou dans notre laboratoire, semblent atteindre des résolutions du même ordre de grandeur et comparables à la largeur propre des niveaux K en jeu, soit 1 à 2 eV.

BEEMAN et MITCHELL ont présenté au Congrès de Madison en 1950 (*) un travail sur les complexes covalents de Cr, Mn, Fe et Ni qu'ils ont discuté à l'aide des représentations exposées par PAULING dans son traité (7) sur la base des critères de stabilité, ainsi que des observations sur la structure cristalline d'après la diffraction des rayons X et à l'aide des mesures magnétiques lorsqu'il en existe. Pour ces éléments de transition, les orbitales *d* peuvent jouer un rôle important dans la liaison. Les complexes sont classés en trois groupes par rapport à l'atome central dont on étudie l'absorption :

1) ceux à orbitales de liaison $3d\ 4s\ 4p^2$, à disposition plane, coordinence 4 ;

2) ceux à orbitales de liaison $3d^3\ 4s$ ou $4s\ 4p^3$, à disposition tétraédrique, coordinence 6 ;

3) ceux à orbitales de liaison $3d^2\ 4s\ 4p^3$, à disposition octaédrique, coordinence 6.

Etant donné que les dispositions 1) et 2) pour les orbitales de liaison peuvent laisser une ou plusieurs orbitales *p* inoccupées, on s'attend *a priori* à ce que le spectre d'absorption manifeste l'existence de transition $1s$—$4p$ (en négligeant toutefois l'influence de la lacune $1s$ considérée ci-dessus).

Pour décrire les observations spectroscopiques sur les complexes, il nous faut rappeler quelques informations sur les métaux correspondants. La discontinuité de ces métaux de transition tombe en deux temps ; la première chute d'intensité vers les grandes longueurs d'onde, appelée K_1, suit à peu près la forme en arc tangente prévue pour la distribution de FERMI selon RICHTMYER-RAMBERG et permet de localiser un zéro d'énergie correspondant au premier niveau vide de la distribution de FERMI du métal. On admet que le petit minimum du coefficient d'absorption qui distingue la première chute, K_1 de la deuxième, K_2, marque le début des états *p* purs. D'après l'analyse de spectres de composés ioniques solides ou dissous et par comparaison avec les termes optiques, on peut voir que les transitions $1s$—$4p$ de l'atome neutre ou au plus une fois ionisé, doivent se situer à moins de 10 eV par rapport au zéro des énergies indiqué ci-dessus. Or, un grand nombre de complexes et d'ailleurs aussi d'autres composés, montrent une raie d'absorption dans cette région d'énergie, soit sous l'aspect d'une raie blanche distincte de la discontinuité vers les grandes longueurs d'onde, soit sous l'aspect d'un minimum secondaire d'intensité dans la partie de grande longueur d'onde de la chute totale d'absorption. La profondeur de ce minimum secondaire est très variable et demande parfois, pour qu'il soit observé, des mesures très soignées sous grande dispersion. Une discussion détaillée faite par MITCHELL et BEEMANN sur leurs propres observations et sur celles d'autres auteurs dont SANNER, YOSHIDA et KIESTRA (*), semble confirmer que la présence de la raie d'absorption de faible énergie est liée à la présence d'orbitales $4p$ inoccupées. La raie d'absorption lorsqu'elle est présente est beaucoup plus marquée dans le cas du chrome ou du manganèse que dans le cas du nickel ; d'où les auteurs doivent conclure que la règle empirique par laquelle ils la relient à l'existence d'orbitales $4p$ inoccupées n'est valable que sous l'hypothèse d'orbitales de liaison tétraédrique essentiellement sd^3 pour Cr et Mn, mais essentiellement sp^3 pour Ni.

(*) Référence 4.

Il est vrai que les raies d'absorption de faible énergie sont rarement et difficilement observables pour le nickel, comme nous n'avons constaté dans les nombreuses recherches que nous avons effectuées sur ses composés. Par contre, le manganèse et, pour ajouter à la liste, le cobalt que nous avons beaucoup étudié, donnent facilement des raies blanches sur des distances d'au plus une quinzaine d'eV. Mais il faut être prudent quant aux conclusions.

Considérons, par exemple, le cobalticyanure de potassium et le cobaltinitrite de sodium que nous avons pu étudier. Ces deux complexes semblent apparentés, étant essentiellement covalents avec un moment magnétique μ *a priori* zéro et une disposition octaédrique ; nous les rattacherons au groupe 3 pour lesquels toutes les orbitales $4p$ sont occupées. Malgré une analogie de formule, ils donnent deux spectres apparemment différents, mais où l'on peut reconnaître la présence de raies blanches. Il est probable cependant que la fine raie blanche visible figure 5 pour $[Co(CN)_6]^{---}$ à 22 eV par rapport à K_1 du métal correspond plutôt à une transition $1s\ 5p$ ou à l'ionisation complète de l'ion $Co(CN)_6$. Un doute subsiste quant à la structure de faible absorption à 13 eV par rapport à K_1 du métal, sur la discontinuité de $[Co(NO_2)_6]^{---}$ (fig. 6). Il s'agirait peut-être d'une transition $1s \rightarrow 4p$ que l'on pourrait relier à l'anomalie magnétique observée par certains auteurs ($\mu \simeq 0{,}5$ au lieu de 0), soit dans le produit pur, soit dans le produit altéré pendant l'irradiation.

(*) Références dans (4).

Nous arrêterons ici les discussions esquissées pour exemples. Elles montrent la voie dans laquelle il serait bon de s'engager pour une étude compréhensive de ces problèmes. Nous recommanderons avant tout aux futurs expérimentateurs un choix judicieux de produits purs, bien définis et stables dont d'autres propriétés seraient solidement établies, pour servir de base à l'établissement de critères spectroscopiques ultérieurement applicables à d'autres cas d'espèce.

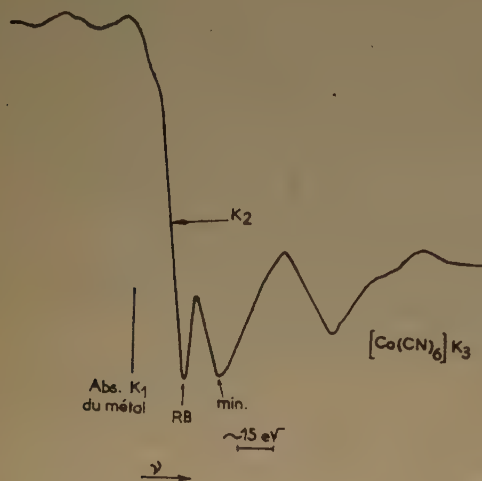


Fig. 5.

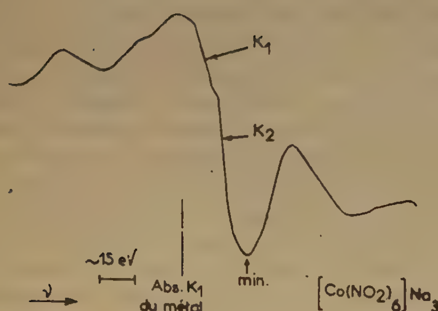


Fig. 6.

Pour terminer, nous envisagerons rapidement le problème des métaux et alliages auquel la spectrométrie X apporte des données fondamentales.

Au cours des dernières années, nous avons effectué des recherches systématiques sur les spectres de rayons X mous des *métaux*, pour contribuer à éclaircir le problème du comportement des électrons dans les alliages. On peut dire qu'il s'agit là d'un problème de la liaison métallique. Nous nous sommes efforcés de définir clairement l'état de chaque alliage étudié, non seulement quant à sa composition globale, mais aussi quant aux impurifications probables, à son état de cristallisation et à sa texture. Tous ces facteurs qui n'étaient pas précisés dans les travaux antérieurs peuvent *a priori* jouer un rôle sur la distribution des électrons au voisinage des atomes émissifs et se manifester dans le spectre. Nous avons été amenés à une mise au point préalable des résultats expérimentaux antérieurs et à une confrontation de ces résultats avec la théorie générale des métaux. Nous avons constaté quelques contradictions et divergences sur des points importants, d'où l'orientation de nos propres recherches qui ont porté sur différents cas d'espèce.

Nous avons étudié les *spectres X d'émission d'alliages*, généralement binaires, en vue d'analyser la bande X due aux électrons de conductibilité de chacun des constituants.

A propos de ces alliages, nous avons trouvé nécessaire de reprendre l'*analyse des spectres X d'émission et d'absorption des métaux purs* pour lesquels nos résultats diffèrent de ceux précédemment établis. Nous avons, en particulier, étudié le cuivre, le nickel et l'aluminium et nous avons déduit de leurs bandes d'émission X et de la confrontation de celles-ci avec leurs spectres d'absorption analysés parallèlement, des diagrammes de distribution des électrons de conductibilité en fonction de l'énergie ([8], [9]).

Parmi les alliages étudiés, nous retiendrons tout d'abord les alliages dilués formés par la solution solide d'une impureté de valence supérieure dans un métal de base monovalent. Ce cas est, par exemple, celui de l'aluminium dissous dans le cuivre. On avait annoncé que la bande dite Kβ, de l'aluminium se scinde en deux ou trois composantes lorsqu'on y introduit quelques pour cent de cuivre ; et que, aux grandes dilutions de l'aluminium, la composante de grande fréquence disparaît pour ne laisser qu'une seule bande à peu près symétrique dont le maximum serait déplacé vers les faibles énergies par rapport à celui de la bande du métal pur. Or, il est bien connu que la bande X d'émission due aux électrons de conductibilité dans un métal doit avoir une forme dissymétrique avec un bord net vers les grandes fréquences — appelé discontinuité d'émission — (*). Cette limite nette correspond à la surface de la distribution de Fermi occupée par les électrons de conductibilité. Elle doit d'ailleurs coïncider avec la discontinuité d'absorption. On l'observe fortement pour l'aluminium pur. Sa disparition posait un problème intéressant. Nous avons montré que, en fait, elle

(*) Voir la monographie de l'auteur.

persiste jusqu'à des dilutions de l'ordre de 1 %. La bande K de l'aluminium à 10 % dans le cuivre se présente comme un doublet avec une composante de basse énergie à peu près symétrique et une composante de grande énergie à limite nette, en coïncidence, à l'approximation des observations, avec celle de l'aluminium pur ([4], [10]).

Le dédoublement aux fortes concentrations avait fait l'objet d'interprétations basées sur la coexistence de plusieurs phases. Nos observations montrant la persistance du doublet avec sa limite de grande fréquence aux grandes dilutions écartaient cette hypothèse. Nous avons cité ce cas parce qu'il a été ultérieurement étudié par J. FRIEDEL ([11]) du point de vue théorique. Il se place maintenant dans la nouvelle représentation développée par cet auteur sous la direction de N. F. MOTT pour le comportement des électrons au voisinage d'atomes d'impuretés dans divers types d'alliages. Le résultat est schématisé fig. 7 : une impureté de valence *n* supérieure

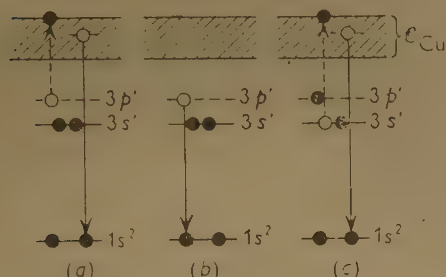


Fig. 7

à 1, comme l'aluminium, dans un métal noble, comme le cuivre, ne donne qu'un électron au « gaz » de conductibilité et retient n — 1 électrons sur des états liés à l'atome d'impureté, états dont les énergies ne sont pas très différentes de celles de l'ion correspondant. Ces énergies sont données par le spectre optique de l'ion. Affectées de corrections convenables calculées par J. FRIEDEL et rapportées à l'énergie de la surface de la distribution occupée par les électrons de conductibilité, elles permettent de prévoir l'allure de la bande X à attendre et la séparation des composantes prépondérantes. L'interprétation de J. FRIEDEL (fig. 7) permet de comprendre la forme de la bande de l'aluminium dilué et indique une valeur convenable de la séparation des composantes observées : 4,6 eV d'après la transition $3s^2 — 3s\ 3p$ dans Al^+, par rapport à une distance observée de 4,5 à 5 eV. Il en est de même dans d'autres cas d'expériences où les alliages que nous avons analysés donnent un dédoublement analogue de la bande, tels que Mg à 2 % pondéral dans Ag, où nous observons une séparation d'environ 5 eV et Mg à 2 % dans l'or, avec une séparation observée du même ordre de grandeur.

Un autre problème dont nous nous occupons est celui de la position de la discontinuité pour un métal dans un alliage. Nous avons montré ([10]) que la discontinuité persiste dans le cas du magnésium en solution solide diluée dans l'aluminium. La bande ne se démultiplie pas et sa limite de grande fréquence persiste à la même position pourvu que le métal ne contienne pas d'impuretés (comme le silicium) susceptibles de former avec Mg des combinaisons définies. Celles-ci se caractérisent par des bandes X déplacées vers les grandes ondes par rapport à celle du métal, plus symétriques que celle-ci et qui ne présentent pas de discontinuité.

Nous avons dit que la discontinuité d'émission du magnésium fortement dilué dans l'aluminium persiste pratiquement à la même position que celle du métal pur. Il en est ainsi à la précision des mesures, vraisemblablement à 0,2 eV près. D'autres cas semblent donner le même résultat. Mais il n'en est pas de même pour l'aluminium dilué dans le magnésium, c'est-à-dire, pour un métal de valence supérieure dans un diluant de valence inférieure. Des mesures prises sur un alliage à 10 % atomique de Al dans Mg indiquent un léger déplacement de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV vers les grandes énergies. La figure 8 montre

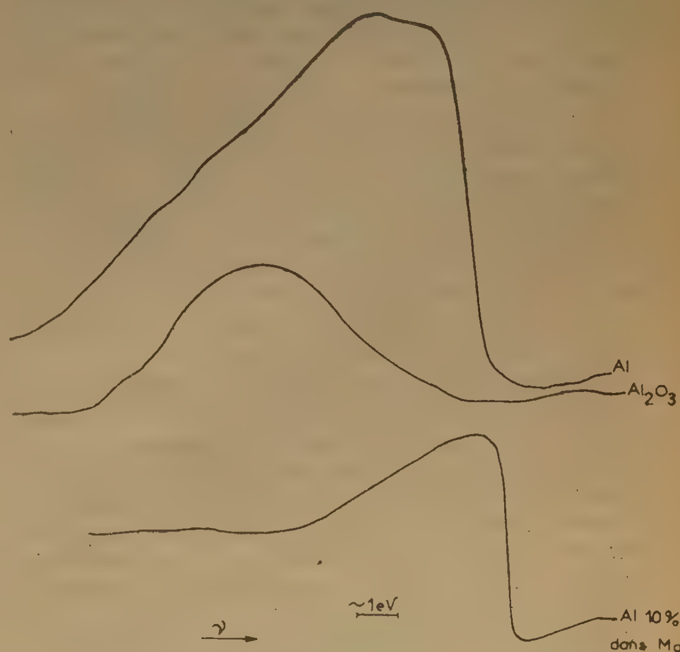


Fig. 8

la modification du spectre Kβ de Al lorsque l'on passe du métal pur à l'oxyde et à l'alliage à 10 % dans Mg.

Dans un récent article d'ensemble relatif au nickel (12), j'ai rappelé nos observations sur le nickel pur et l'anomalie qu'il manifeste, sur les alliages du nickel avec le cuivre et l'évolution parallèle de leurs spectres et de leurs propriétés magnétiques, ainsi que sur diverses autres observations effectuées sur ce métal, ses oxydes et ses alliages. Je n'y reviens donc pas ici.

Les résultats spectroscopiques dont je viens de parler concernent le domaine d'environ 7,5 à 15 Å. Dans cette région, l'observation des spectres d'absorption nécessite des échantillons très minces des métaux purs (de l'ordre de 1μ ou bien moins encore) pour un bon contraste des discontinuités et des structures d'absorption à leur voisinage. Les conclusions dont j'ai parlé pour les alliages ont été déduites surtout des spectres d'émission. Mais il est intéressant de compléter les observations sur le spectre d'émission par des observations sur le spectre d'absorption du même alliage. Il est des cas, où, entre autres, la confrontation avec la théorie ne peut se faire correctement qu'avec leur aide. Je me suis donc efforcée de mettre au point une technique d'observation de ces spectres et j'y suis parvenue jusqu'à un certain point. Grâce à l'aide de plusieurs laboratoires français et étrangers, j'ai pu disposer, par exemple, d'échantillons convenables d'alliages de cuivre avec lesquels l'absorption L du cuivre à 13,5 Å est observable (**CuAl, CuSi, CuAu,** etc...). Là encore, on observe de très petits déplacements de la discontinuité dont la mesure apportera quelques informations aux théoriciens.

Nous avons vu que nous disposons actuellement de nouvelles bases pour la compréhension du comportement des impuretés dans les métaux, donc de ce que nous pourrions appeler la question de la liaison chimique dans les alliages. La spectroscopie X apporte des informations directes qui doivent aider au développement et au contrôle de la théorie. A ce titre, il me semble intéressant de la pratiquer et de l'améliorer autant que possible.

Nous pourrions citer bien des exemples pour illustrer la richesse de la spectroscopie X comme méthode d'étude des liaisons entre atomes et pour stimuler, peut-être, son développement. Malheureusement, elle a conservé longtemps deux désavantages : d'une part, elle est restée difficile au point de vue expérimental ; d'autre part, les théoriciens se sont détournés des problèmes que posent son application critique à l'analyse des structures moléculaires. Il est permis d'espérer que l'un et l'autre vont être surmontés grâce aux efforts réunis des expérimentateurs et des théoriciens.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Faessler. — *Naturwiss.*, 1952, **39,** 169.
(2) I. Manescu. — *C. R.*, 1948, **226,** 1010.
(3) I. Manescu. — *C. R.*, 1947, **225,** 537.
(4) A Conference on the Applications of X-ray spectroscopy to solid state problems, Madison, 1950.
(5) Y. Cauchois et N. F. Mott. — *Phil. Mag.*, 1949, VII, **11,** 260.
(6) Y. Cauchois. — *Journ. de phys.*, 1952, **13,** 113.
(7) L. Pauling. — *The nature of the chemical bond*, 1948.
(8) Y. Cauchois. — *Acta cryst.*, 1952, **5,** 348 et 352 ; 1953, **6,** 352.
(9) Y. Cauchois. — *Phil. Mag.*, 1953, 7, **44,** 173.
(10) Y. Cauchois. — *C. R.*, 1950, **231,** 574.
(11) J. Friedel. — *Phil. Mag.*, 1952, **7,** XLIII, 153 et *Thèse*, Paris, 1953.
(12) Y. Cauchois. — Sous presse à la *Revue du Nickel.*

La bibliographie de ces questions jusqu'en 1947 se trouve dans :

Y. Cauchois, *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière.* Paris, 1948.

Voici quelques compléments à cette bibliographie :

D. Coster et H. de Lang. — *Physica*, 1947, XIII, 385.
D. Coster et S. Kiestra. — *Physica*, 1948, XIV, 175.
D. Coster et H. de Lang. — *Physica*, 1949, XV, 351.
J. B. Platt. — *Phys. Rev.*, 1946, **69,** 337.
V. B. Barton et G. A. Lindsay. — *Phys. Rev.*, 1947, **71,** 406.
M. Cooper Petree et W. W. Beeman. — *Phys. Rev.*, 1949, **75,** 1628 (A).
H. Hanson et W. W. Beeman. — *Phys. Rev.*, 1949, **76,** 118.
S. T. Stephenson, R. Krogstad et W. Nelson. — *Phys. Rev.*, 1951, **81,** 662 (A).
H. Glaser. — *Phys. Rev.*, 1951, **82,** 616.
D. H. Tomboulian et E. M. Pell. — *Phys. Rev.*, 1951, **83,** 1196.
D. H. Tomboulian et R. W. Johnston. — *Phys. Rev.*, 1951, **83,** 220 A.
R. H. Kingston et E. M. Gyorgy. — *Phys. Rev.*, 1951, **83,** 220 (A).
S. P. Stephenson, R. Krogstad et W. Nelson. — 1951, **84,** 806.
L. G. Parratt et E. L. Jossem. — 1952, **85,** 729 (A).
D. D. Doughty et J. W. MacGrath. — 1952, **85,** 1040 (L).
N. Nilsson. — *Ark. Mat. Fys.*, 1951, n° 1, 3, p. 167.
K. Das Gupta. — *Ind. Journ. Phys.*, 1946, **20,** 226 ; 1947, **21,** 129.
Y. Cauchois. — *C. R.*, 1947, **224,** 1556.
Y. Cauchois. — *C. R.*, 1948, **227,** 65.
Y. Cauchois. — *C. R.*, 1949, **228,** 1720 ; *Journal de Chimie Physique*, 1949, **46,** 307.
Y. Cauchois et I. Manescu. — *Journ. de Chimie Physique*, 1950, **47,** 892.
Y. Cauchois et J. Despujols. — *Laboratoire*, 1952, n° 4.
Y. Cauchois. — *C. R.*, 1952, **235,** 613.
Y. Cauchois. — *Journ. de Phys.*, 1935, **14,** n° 1, 73 S.

DISCUSSION

M. Bauer. — Je suis frappé de la grandeur des énergies de déplacement des discontinuités K (15 à 20 eV) qui correspondent à des énergies d'ionisation plutôt qu'à des énergies de liaison chimique. Ceci montre la complexité des phénomènes observés.

Ne pourrait-on pas avoir un renseignement supplémentaire par l'étude des discontinuités L ?

M. Magat. — *a)* Du tableau que vous avez projeté, il résulte qu'il y a une forte différence de structure entre les spectres d'absorption de rayons X de $[Co(CN)_6]K_3$ et de $[Co(NO_2)_6]Na_3$ qui ont le même nombre de coordination et, par contre, une

analogie frappante entre ceux de $[Ni(CN)_4]K_2$ et de $[Co(CN)_6]K_3$ dont le nombre de coordination est différent. Est-ce que vous pouvez en expliquer la raison ?

b) Il serait intéressant d'étudier le même corps aux rayons X et à la résonance magnétique nucléaire et d'obtenir ainsi des renseignements complémentaires sur la structure des couches électroniques voisines du noyau. Je me demande si le chlore par exemple ne serait pas un bon objet pour une telle étude.

c) Est-ce que l'on a étudié l'absorption K et L pour un élément de poids moléculaire intermédiaire tel que le brome, qui présenterait en outre l'avantage de permettre l'étude du spectre d'absorption de l'atome isolé.

Mlle Brigando. — Il semble exister un rapport entre l'énergie de coordination et la position des bandes d'absorption des sels complexes dans le domaine visible.

N'y aurait-il pas une relation analogue pour les spectres X ?

M. Daudel. — Mlle Cauchois vient de montrer comment les liaisons chimiques perturbent les régions profondes des atomes en s'appuyant sur les résultats d'études menées à l'aide des rayons X. Je voudrais ajouter que l'étude précise des périodes radioactives montre également que les liaisons chimiques modifient les densités électroniques des régions profondes des atomes (voir la mise au point de R. Daudel dans *J. de Phys.* (1952), **13**, 557).

En 1947, en utilisant les méthodes de la mécanique ondulatoire, nous avons, en effet, pu prévoir théoriquement (et contrairement aux idées habituellement admises) l'existence d'un lien entre la période d'un radioélément et la nature chimique des molécules qui le renferment, dans le cas de la capture électronique, de la conversion interne et de la désintégration β. E. Segré a effectué la même prévision dans le cas de la capture électronique de façon indépendante et simultanée.

En 1948, avec Bouchez, P. Daudel et Muxart, nous avons effectivement observé une différence de la période de capture *e* de ^7Be entre la forme métal et la forme fluorure. Ce résultat a été confirmé en Amérique en 1949. Plus récemment, Bainbridge, Goldhaber et Wilson ont découvert le même phénomène dans le cas de la conversion interne.

Tandis que les rayons X donnent des informations sur les perturbations énergétiques, la radioactivité donne des informations sur les perturbations de la densité électroniques, mais ces deux types de perturbations sont reliées entre elles.

Signalons enfin que les observations que Mlle Cauchois a relatées concernant le mécanisme de l'émission montre clairement qu'au cours d'une émission ou d'une absorption de photon, l'ensemble des électrons présents dans la molécule perturbée se réarrangent (et non un seul comme on le dit trop souvent). On arrive aux mêmes conclusions dans le cas de la capture électronique (voir R. Daudel et M. Jean, *C. R.*, 1949, **229**, p. 354 et P. Benoist, *C. R.*, 1950, **230**, p. 624). Ce fait souligne encore la nécessité de raisonner autant que possible sur les fonctions d'onde totales plutôt que sur les composantes monoélectroniques.

M. Oosterhoff. — 1. Les résultats obtenus dans l'étude des spectres X — par exemple des composés contenant du soufre — indiquent une relation étroite entre les spectres et l'état de valence des atomes étudiés. Pourrait-on s'attendre à ce qu'on puisse déduire, à partir des spectres X, une mesure plus précise de l'état de valence des atomes qu'il n'est indiqué par la formule chimique, c'est-à-dire une mesure, qui se prête à une interprétation théorique plus directe qu'une mesure chimique comme le degré d'oxydation ?

2. Est-il possible d'appliquer les méthodes des spectres X à l'étude des composés organiques ne contenant que le carbone et l'hydrogène ?

M. Faessler. — *a)* Mlle Cauchois a admirablement présenté un grand domaine de recherche. Il est naturellement intéressant de rechercher comment peuvent s'expliquer les déplacements des niveaux énergétiques par les liaisons chimiques. Je voudrais néanmoins insister sur le fait que même sans une théorie quantitative de l'influence de la liaison chimique sur les spectres de rayons X, il est possible de se servir des résultats de ces expériences pour résoudre un grand nombre de problèmes. Dans la dernière partie de son exposé, Mlle Cauchois a indiqué des résultats dont l'importance pour la physique des alliages n'échappera à personne. Quelques exemples vous montreront que des recherches de ce genre, effectuées par nous dans une direction différente, peuvent fournir des indications utiles, concernant l'état d'un atome dans un composé covalent ou dans un complexe. Le spectre K_α du soufre dans les polythionates montre clairement qu'il y a deux sortes d'atomes de soufre dans ces composés, ce qui est en accord avec le schéma des formules chimiques. Dans N_4S_4 pourtant, où nous nous attendions également à trouver des atomes de soufre à différents états de valence, nous n'observions qu'un seul doublet K_α dont la longueur d'onde correspond à une valence 3. Les mesures montrent que le soufre, dans un état de valence basse comme dans les thiosulfates est aussi électronégatif que dans les sulfures métalliques ; il est encore électronégatif, bien qu'à un moindre degré dans les polythionates, tandis qu'il est électropositif dans les sulfures organiques. Il y a encore d'autres exemples qui indiquent que le doublet K_α fournit des données intéressantes sur l'état de l'atome de soufre dans les composés étudiés.

b) L'aspect de la courbe donnant les déplacements du doublet K en fonction de la valence est difficile à prévoir théoriquement ; on ne peut pas s'attendre à une ligne droite. La courbe expérimentale est basée sur un matériel expérimental choisi d'une manière un peu arbitraire ; car il ne faut pas oublier que les déplacements des raies ne sont pas seulement fonction de la valence de l'atome en question, mais également de l'électronégativité des atomes auxquels cet atome est lié. De plus, les déplacements doivent être exprimés par rapport aux longueurs d'onde des raies de l'atome de soufre libre (qui ne sont évidemment que difficilement accessibles à la mesure), plutôt que par rapport aux raies du soufre rhomboédrique.

Mlle Cauchois (à M. Bauer). — *a)* Il existe une règle empirique, dite règle de Kunzl, pour le déplacement de la discontinuité avec la valence. Nous avons eu souvent l'occasion de la vérifier ou de l'employer. Les travaux de Mlle Manesco sur l'uranium et le rhénium, cités dans mon article, en donnent des exemples. Mais son application pose le problème de la définition même de la « discontinuité » et de la localisation, indépendamment de l'appareillage employé. Il faudra revoir ce qu'il en reste lorsque l'on observe le spectre d'absorption sous une résolution élevée, avec grande précision.

b) Il serait certainement très intéressant de comparer les résultats relatifs aux spectres K, L ou M d'un même élément sous les mêmes différents états. Mais il y a fort peu de résultats utilisables dans ce sens d'après la littérature actuelle, ce qui se comprend par les difficultés techniques qui se présentent en général : insuffisance de la dispersion énergétique dans l'un des domaines spectro, rendement très faible de l'excitation de l'émission de fluorescence où nécessité d'écrans absorbants extrêmement minces dans l'autre, etc... Toutefois, des efforts devront être faits dans ce sens.

Mlle Cauchois (à M. Magat). — *a)* Les structures d'absorption qui se situent vers les petites longueurs d'onde par rapport à ce que nous mesurons comme discontinuité doivent dépendre fortement du réseau cristallin et peuvent apparaître analogues dans le cas de composés, de structures cristallines analogues dont les constantes réticulaires ne diffèrent pas beaucoup.

b) Des études variées par des méthodes diverses sont certainement toujours désirables pourvu toutefois que l'on opère sur des produits bien définis et reproductibles. Cette remarque s'applique naturellement aux études par spectroscopie X elles-mêmes.

M. Laforgue (à M. Magat). — La perturbation des niveaux par la liaison chimique ne se ramène pas de façon naturelle à un calcul de « perturbations » au sens de la mécanique ondulatoire. Il faut, en effet, comparer les états stationnaires de deux systèmes comportant un nombre différent d'électrons. Une méthode possible dérive de celle du champ self-consistent de Fock en considérant autant d'orbitales qu'il y a d'électrons dans la molécule (celle-ci fut-elle aussi compliquée que celles écrites au tableau). On aboutit pour chaque état à un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires. Celles-ci sont définies aux indéterminations près qui résultent de la forme de déterminant. Compte tenu de cette circonstance, on peut justifier l'approximation conventionnelle de l'énergie par une somme d'expressions monoélectroniques liées à chaque orbitale. On prévoit alors qu'on trouvera une orbitale de la molécule différant très peu de l'orbitale 1 *s* de l'atome.

D'autre part, le champ électrostatique est, par nature, une somme de contributions monoélectroniques. Mais au voisinage du noyau, le champ sera surtout déterminé par l'orbitale 1 *s* (et son homologue dans la molécule).

Ainsi, l'énergie du niveau K et le champ de forces électrostatiques au voisinage du noyau sont respectivement approchées par deux intégrales calculées sur la même orbitale. Par conséquent, la perturbation du couplage quadripolaire et la perturbation de ce niveau tiennent compte des mêmes paramètres.

L'idée de M. Magat semble étayée par ces considérations théoriques et il serait intéressant de la vérifier par un calcul rigoureux dans la voie ici esquissée.

Mlle Cauchois (à M. Daudel). — Les remarques de M. Daudel sont très intéressantes. Il semble, en effet, que les problèmes théoriques soulevés par les phénomènes qu'il a rappelés doivent être posés d'une manière analogue à ceux dont nous avons parlé quoique les solutions recherchées concernent dans un cas plus particulièrement les fonctions d'onde et dans l'autre les énergies de liaison.

M. Haïssinsky (à M. Faessler). — *a)* Le triplet observé dans le cas de $S_2O_3^{--}$ a été interprêté par M. Faessler en admettant que les deux atomes S dans l'ion ne sont pas équivalents, l'un étant S^{--} et l'autre S^{IV}. Cette interprétation est conforme aux expériences sur les échanges isotopiques du soufre entre l'ion $S_2O_3^{--}$ et S^{--}, selon lesquelles seul un atome S de l'hyposulfite échange (celui qui précipite par HCl) et pas l'autre.

b) Il semble qu'il y a un certain parallélisme entre le déplacement des rayons X avec la valence et la variation des électronégativités avec le même facteur. Dans les deux cas, la variation est surtout importante quand on passe aux valences positives élevées. Ceci est sans doute dû au profond changement du caractère chimique de l'atome qui acquiert alors un caractère fortement métalloïdique.

c) Je voudrais demander à Mlle Cauchois si, dans la théorie de Friedel, est considérée l'influence de la concentration. Autrement dit, jusqu'à quelle concentration un métal polyvalent dans un alliage avec un métal monovalent participe-t-il à la conductibilité avec un seul électron ?

Mlle Cauchois (à M. Haïssinsky). — La théorie développée par J. Friedel s'applique à un métal en solution solide diluée dans un autre et, en pratique, à des teneurs (variables d'un cas d'espèce à l'autre) de l'ordre de quelques %.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE ET QUADRIPOLAIRE NUCLÉAIRE

par P. GRIVET, R. GABILLARD, Y. AYANT et A. BASSOMPIERRE
Laboratoire de Radioélectricité de l'E. N. S.

PREMIÈRE PARTIE
RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

I. PRINCIPE ET DOMAINE D'APPLICATION DE LA MÉTHODE.

1. Principe de l'expérience.

La forme conventionnelle du spectrographe à résonance nucléaire est schématisée sur la figure 1. Un générateur de haute fréquence (environ 30 méga-

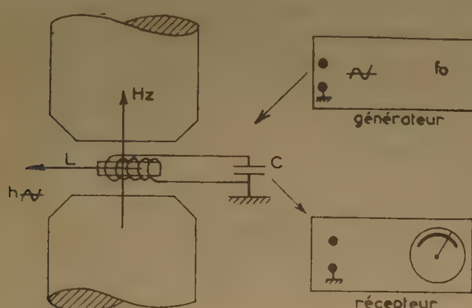


Fig. 1.

hertz pour l'hydrogène), de faible puissance est séparé d'un récepteur sensible accordé sur la même fréquence f_0 par un blindage très soigné. Il ne passerait aucune énergie de l'un à l'autre, et l'on ne « recevrait » pas le petit émetteur si l'on n'avait pas ménagé à l'intérieur du blindage un très petit couplage par l'intermédiaire d'un circuit résonnant formé d'une bobine de résistance haute fréquence r, de self L et de son condensateur d'accord C accordé également sur la fréquence f_0 ; ce couplage présente une résonance très aiguë à la fréquence f_0 ; ainsi, le signal transmis de l'émetteur au récepteur devient sensible à toute modification même très légère des propriétés électriques de la bobine δL ou δr. Dans la bobine se trouve placé l'échantillon étudié, quelques centimètres cubes d'eau par exemple, où les éléments actifs seront alors les noyaux des atomes d'hydrogène. Le spécimen est plongé dans un champ magnétique très homogène H_0 produit par un électro-aimant. On peut faire varier commodément H_0 en réglant le courant magnétisant. En explorant les valeurs du champ H_0, on constate alors qu'il se produit un phénomène de résonance très marqué aux environs immédiats d'une valeur bien définie du rapport H_0/f_0 : suivant la constitution du circuit de couplage, on décèle soit une augmentation de la résistance apparente δr de la bobine, c'est-à-dire une absorption d'énergie, soit une variation δL de sa self, c'est-à-dire l'apparition d'une dispersion magnétique du milieu étudié. Ces effets sont assez faibles sauf choix particulier des conditions ; le détecteur doit donc être sensible et il est construit en général pour donner un enregistrement automatique de la raie d'absorption ou de dispersion (enregistrement photographique sur le fond d'un oscillographe cathodique ou graphique). On trouvera dans les références ([1], [2], [3]) et ([4]) la description détaillée d'exemples variés de ces instruments.

2. Image classique.

Le principe de l'expérience décrite au paragraphe précédent peut être compris en considérant l'image classique très simple représentée figure 2. On y a

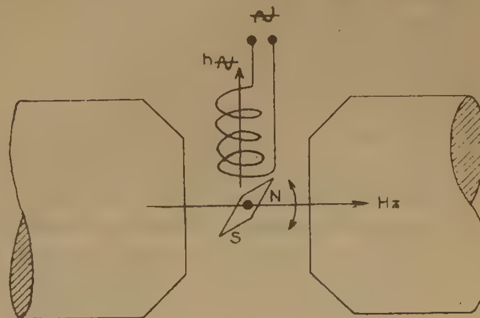


Fig. 2

symbolisé l'ensemble des noyaux étudiés par une aiguille aimantée unique, placée pour la commodité du dessin en dehors de la bobine excitatrice. Cette bobine est supposée parcourue par un courant alternatif qui peut prendre la fréquence f_0 des vibrations naturelles de l'aiguille dans le champ directeur H_0 de l'électroaimant. Si une expérience de ce genre était réalisable, on pourrait observer les mêmes modifications des caractéristiques électriques apparentes de la bobine que dans la résonance nucléaire : l'augmentation de résistance δr provient de la nécessité de vaincre les frottements de l'air et du pivot dans le mouvement de l'aiguille, la variation de self δL tient à ce que l'aiguille emmagasine une petite quantité d'énergie cinétique qui oscille en avance ou en retard de phase sur le courant alternatif excitateur, suivant que la fréquence de ce dernier est inférieure ou supérieure à la fréquence de résonance f_0 ; δL est positif dans un cas, négatif dans l'autre et nous retrouvons les deux formes classiques de raie correspondant aux deux modes de mesure ; absorption figure 3 et dispersion figure 4.

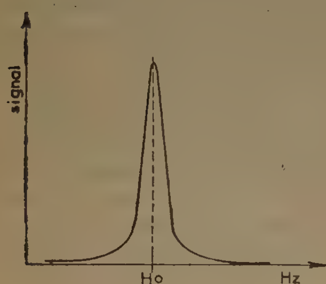


Fig. 3.

L'image précédente est inexacte sur un point, ici très secondaire ; les dipôles magnétiques nucléaires sont toujours associés à un moment cinétique et leur mouvement moyen devrait être représenté par celui d'un gyroscope dont l'axe serait puissamment aimanté. Un mouvement de précession autour de la direction H_0 remplace alors la simple vibration de l'aiguille, mais les manifestations extérieures que nous avons décrites restent les mêmes. La nature gyroscopique des aimants élémentaires apporte un caractère expérimental important pour la mécanique atomique et nucléaire, mais sans intérêt ici : le sens du mouvement de précession autour de H_0 est lié à la disposition relative des moments cinétiques et magnétiques du noyau considéré.

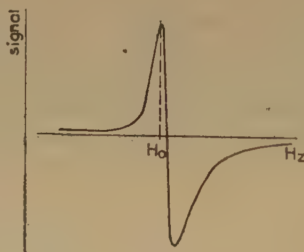


Fig. 4.

Le modèle gyroscopique est très fidèle et sa mise en équation détaillée permet de prévoir dans leurs plus fins détails les apparences expérimentales très variées que l'on observe dans diverses méthodes moins classiques : phénomènes de battements, méthode de TORREY ([5]), méthode de HAHN ([6]), phénomène de GOODEN ([7, 8]). La théorie semi-macroscopique (*) ainsi obtenue porte le nom de son inventeur : c'est la théorie de BLOCH ([9]) décrite aussi dans les références ([4]) et ([10]), précieuse pour guider l'expérimentateur dans le choix des méthodes et la construction des appareils.

3. Théorie quantique.

La théorie quantique est très simple aussi, car les noyaux ne sont soumis qu'à des perturbations extrêmement faibles ; leur mouvement est libre, autrement dit dans l'image classique, les frottements seraient extraordinairement réduits. En première et excellente approximation, on pourra donc considérer des noyaux de moment magnétique nucléaire μ, absolument libres et sans couplage mutuel, plongés dans un champ magnétique uniforme H_0 ; leur moment cinétique a intervient seulement pour fixer le nombre des états permis par les règles quantiques : $2I + 1$ si I est la mesure du moment cinétique a, dans l'unité quantique $h/2\pi$ et chacun de ces états est caractérisé par une énergie. Nous prendrons pour exemple le cas le plus simple, très important en pratique, celui de l'hydrogène de spin $I = 1/2$; il n'y a alors que deux niveaux d'énergie :

$$E_1 = +\mu H_0 \qquad E_2 = -\mu H_0 \tag{1}$$

Lorsque l'ensemble des noyaux de l'échantillon est soumis à un champ électromagnétique de fréquence f_0 obéissant à la loi de BOHR :

$$h.f_0 = E_2 - E_1 \tag{2}$$

(h constante de PLANCK), les noyaux peuvent individuellement changer d'état, en passant soit d'une énergie inférieure à l'énergie supérieure (absorption ordinaire), soit d'une énergie supérieure à une inférieure (émission stimulée d'EINSTEIN). Le bilan moyen de ces opérations, compte tenu des conditions d'équilibre thermodynamique qui fixent la population des niveaux, traduit toujours une absorption globale, qui se manifeste à la fréquence f_0 définie par les équations précédentes :

$$= \frac{2\mu H_0}{h} = \frac{1}{2\pi}\,\frac{\mu H_0}{\frac{1}{2}\hbar} \tag{3}$$

(*) On y emploie pour le mouvement du gyroscope atomique, une loi quantique, plus simple que celle des gyroscopes ordinaires.

soit avec les notations habituelles dans la littérature ($\omega = 2\pi f_0$) :

$$\omega = \frac{\mu H_0}{\frac{1}{2} h} \qquad (4)$$

Pour un noyau de nombre de spin I et de moment cinétique a :

$$a = I . \frac{h}{2 \pi} \qquad (5)$$

et l'on obtient :

$$\omega = 2 \pi f_0 = \gamma H_0 \qquad (6)$$

$\gamma = \mu/a$ étant appelé le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Dans le cas de l'hydrogène, la résonance se produit à la fréquence de 30 MHz dans un champ de 7.000 gauss.

4. Domaine d'applications.

Le phénomène de résonance ne peut évidemment apparaître que dans une population de noyaux doués de moment magnétique nucléaire. La répartition de cette qualité dans la classification de Mendeleieff est aujourd'hui complètement connue à la suite de très nombreux travaux expérimentaux bien qu'elle ne soit pas encore très bien comprise théoriquement, comme on le trouvera exposé dans la référence ([11]). Le magnétisme nucléaire est une propriété très répandue et maintenant il est plus simple de définir la catégorie des espèces qui en sont dépourvues. Elles figurent parmi celles de nombre atomique pair et parmi celles-ci elles se distinguent encore par un moment cinétique nucléaire nul, autrement dit : $I = 0$. Les représentants les plus notables seront pour nous : C_{12}, O_{16}, S_{32}, Mg_{24}, Ca_{40}, Zn_{64}. Quelques noyaux de nombre atomique pair présentent un spin $I = 1$ ou $I = 2$ et possèdent un moment magnétique tel l'azote 14 ou $I = 1$. Mais les corps où la résonance est la plus facile à déceler sont ceux de nombre atomique impair et plus particulièrement ceux de spin faible : soit 1/2 comme l'hydrogène ou le fluor ou le phosphore et il est à remarquer que l'hydrogène est la substance de choix dans ce genre de mesures. Elles viennent ainsi subvenir à une lacune importante des autres méthodes de localisation spatiale des atomes dans la molécule. Les substances de spin plus élevé comme 3/2 pour le lithium et le bore, 5/2 pour le chlore ont été jusqu'à présent moins étudiées. En effet, la théorie des applications que nous verrons ensuite est toujours plus difficile lorsque le spin I présente une valeur élevée et d'autre part, les mesures sont délicates lorsque le moment est faible. Aucune théorie n'existe encore qui lie la valeur du moment à celle du spin, mais aujourd'hui, notre ignorance sur ce point n'a plus guère d'importance car l'on dispose d'une table de moments magnétiques nucléaires très complète et fort précise, compilée par Mack dans la référence ([12]).

Le domaine des applications est aussi borné par le seuil de sensibilité des spectromètres : pour obtenir un signal, lisible au milieu du bruit de fond, il faut que l'échantillon comporte le plus grand nombre possible de noyaux actifs par unité de volume. En effet, c'est le volume de l'échantillon qui est limité par les dimensions de la bobine de couplage, toujours définies par la fréquence pour un champ directeur donné. Les expériences sont donc plus faciles avec les liquides qu'avec les gaz, où elles n'ont réussi jusqu'à présent que sur l'hydrogène. Dans le cas des solides, les hypothèses de la théorie simplifiée que nous avons présentée doivent être retouchées, les interactions des noyaux entre eux prennent de l'importance, car elles ne sont plus diminuées par les mouvements très rapides devant l/f_0 comme dans le cas des liquides. Ainsi les raies s'élargissent et l'observation devient moins commode ; par contre, les facteurs de l'interaction sont pleins d'intérêt pour le chimiste et le cristallographe, et les solides sont un objet d'étude des plus intéressants. Dans leur cas, on peut d'ailleurs augmenter très considérablement l'intensité du phénomène, en opérant à très basse température : le magnétisme nucléaire est un paramagnétisme qui obéit aux mêmes lois thermodynamiques que le paramagnétisme ordinaire et l'intensité des effets macroscopiques varie comme l'inverse de la température absolue tant qu'on n'abaisse pas celle-ci au-dessous de la température de l'hydrogène liquide : aux températures de l'hélium liquide, encore peu exploré, il se manifeste déjà plusieurs anomalies ([13]).

II. MANIFESTATION DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE.

1. Largeur naturelle de raie.

Il est possible de mesurer la largeur naturelle de la raie de résonance dans beaucoup de cas intéressants ; mais cela n'est pas toujours possible et certains liquides comme l'eau présentent une résonance si aiguë qu'il n'est pas possible de déceler directement sa largeur. On est, en effet, gêné par le manque d'uniformité du champ directeur dans le volume de l'échantillon, dont les différentes portions se trouvent soumises à des champs effectifs différents, alors que l'abscisse de la courbe de résonance expérimentale représente une valeur moyenne du champ définie par le courant magnétisant ; on observe alors un élargissement artificiel, qui ne traduit que le défaut d'uniformité particulier au dispositif utilisé. C'est un peu comme si l'on ouvrait trop largement la fente d'un spectrographe ordinaire.

Mis à part les cas analogues à celui de l'eau et, dans la majorité, des applications que nous envisageons dans la suite, il est seulement nécessaire d'accorder beaucoup de soin à réaliser une grande uniformité de champ, en dimensionnant largement les pièces polaires, en les usinant avec précision et en les retouchant avec soin. Dans la suite, nous supposerons toujours que ces précautions ont pu être prises et que la largeur de raie instrumentale est négligeable.

Dans ces conditions, lorsqu'on fait varier le champ H_z autour de la valeur H_0 donnée par la relation (6) on obtient une courbe de résonance qui revêt la forme (1) quand on observe l'absorption. La largeur de la zone de résonance peut être définie par l'écart (*) ΔH qui sépare l'abscisse du maximum de la courbe, des points où l' ntensité du signal est tombée à la fraction 1/2 de sa valeur maximum. Cette largeur est due à deux causes profondes :

— la durée de vie finie d'un spin dans l'état énergétique supérieur E_1 ;

— l'influence des champs magnétiques créés au point occupé par le noyau considéré par ses voisins immédiats. Cette action est en effet une fonction très rapidement décroissante de la distance. Cette dernière influence revêt une apparence très différente suivant qu'il s'agit d'un solide ou d'un liquide, car les mouvements moléculaires ont des amplitudes et surtout des vitesses très différentes, si bien que la variation dans le temps du champ magnétique produit par un dipôle individuel déterminé pendant la période de résonance est grande chez les liquides, faible pour les solides.

2. Solides.

a) *Mécanisme fondamental pour deux noyaux.*

Considérons un noyau i, de spin $I = 1/2$ situé à proximité d'un voisin j (fig. 5). Soit r la distance des deux noyaux et θ l'angle fait par la direction ij avec le champ magnétique extérieur H_z. Le noyau i est soumis en plus du champ directeur H_z à un champ magnétique δH produit par le noyau j. Si μ est le moment magnétique porté par j, nous avons :

$$\delta H = \pm (\mu/r^3) (3 \cos^2 \theta - 1) \qquad (7)$$

L'alternative $\pm$ résulte du fait que le noyau j ne peut adopter dans le champ H_z que deux orientations dites « parallèles et antiparallèles », à la direction du champ.

Choisissons la disposition moléculaire et cristalline la plus simple. Le noyau i ne possède qu'un voisin immédiat, le noyau j (les autres étant situés à des distances suffisamment grandes pour que leur effet qui varie suivant une loi en $1/r^3$ soit négligeable).

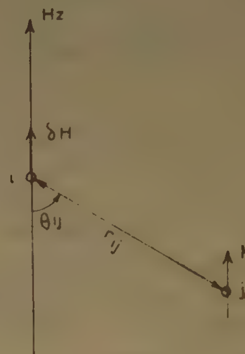


Fig. 5.

De plus, les angles θ sont tous les mêmes, ce qui exige que l'échantillon soit un monocristal. Alors la courbe de résonance présente une structure fine représentée

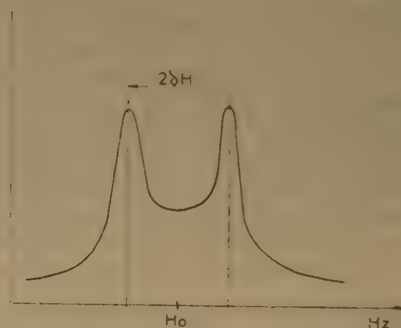


Fig. 6.

figure 6. Tel est le cas des deux noyaux d'hydrogène de la molécule de glace [14]. De nombreux autres exemples de structures fines ont été étudiés [15].

b) *Exemple du sulfate de lithium.*

Nous examinerons à titre d'exemple un monocristal de sulfate de lithium monohydraté étudié dans notre laboratoire par Y. Ayant, B. Dreyfus et M. Soutif [16]. La structure de ce cristal SO_4Li_2, H_2O est représentée sommairement figure 7. Seule est figurée la position des noyaux d'oxygène telle qu'elle avait pu être fixée par les rayons X [17]. La résonance nucléaire permet alors de fixer la distance r des noyaux d'hydrogène de la molécule d'eau d'hydratation, ainsi que l'angle Ψ fait par la droite

(*) Ou plus précisément par le deuxième moment M_2, défini plus loin.

joignant ces noyaux avec l'axe de symétrie binaire du cristal. Pour cela, le cristal est taillé sous la forme d'un petit cylindre de 2 cm de hauteur et de 1 cm

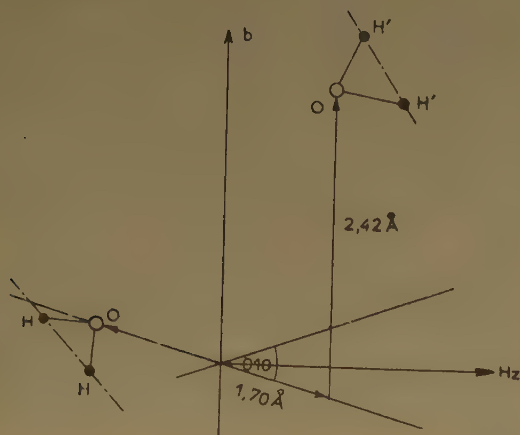


Fig. 7

de diamètre environ ; il est placé dans la bobine du dispositif expérimental de manière que le champ directeur H_z soit situé dans le plan (010) (H_z perpendiculaire à *b*) et puisse prendre dans ce plan

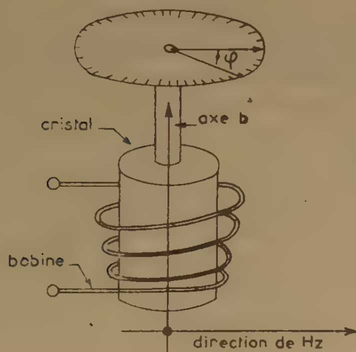


Fig. 8.

toutes les orientations possibles (fig. 8). Les hydrogènes des molécules d'hydratation voisines sont suffisamment éloignées pour que l'on puisse négliger leur influence et l'on est ramené au cas idéal des deux noyaux schématisés figure 5. L'angle θ de la droite HH avec le champ H_z est ici tel que (fig. 9) :

$$\cos \theta = \sin \psi \cos \varphi \qquad (8)$$

On observe alors une structure fine dont l'écart $2\Delta H$ varie avec l'orientation du cristal. On établit que :

$$2\Delta H = \frac{3}{2} \frac{\gamma h}{2\pi} \left(\frac{3 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi - 1}{r^3} \right) \qquad (9)$$

Il est alors possible de déduire de la courbe expérimentale $2\Delta H = f(\varphi)$ les valeurs de ψ et de R. **Dreyfus** a trouvé pour ce cristal particulier : $\Psi = 47°$ et $r = 1.57 \pm 0,05$ Å.

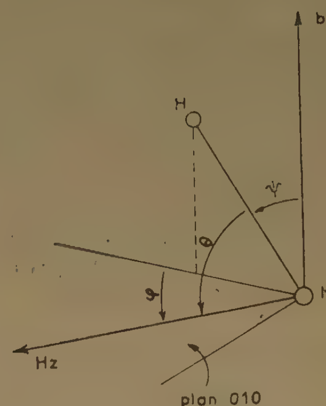


Fig. 9.

c) *Interaction de plusieurs noyaux*

Dans ce cas, les interactions donnent le plus souvent naissance à un très grand nombre de raies que les appareils sont, en général, impuissants à séparer. On n'observe plus alors qu'une seule courbe de résonance élargie et déformée du type de la figure 10, ou de forme plus compliquée si la séparation des composantes élémentaires se fait un peu sentir. On

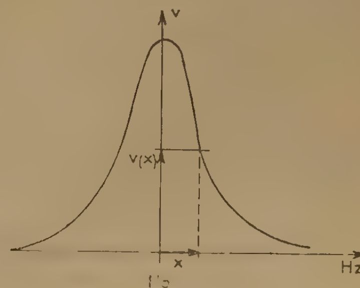


Fig. 10.

définit le second moment M_2 d'une telle courbe par la relation :

$$M_2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y x^2 \, dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} y \, dx} \qquad (10)$$

Van Vleck ([18]) a établi une relation théorique importante entre cette quantité et la structure moléculaire :

$$M_2 = \frac{3}{2} \frac{\mu^2}{n} \sum_{1}^{n}{}_{j} \frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2}{r^6_{ij}} \qquad (11)$$

n étant le nombre des noyaux interagissant.

Comme on le voit, la contribution de chacun des noyaux voisins est additive. Si l'on possède une hypothèse sur la structure de la molécule (paramètres r_{ij} et θ_{ij}), il est possible de calculer M_2.

On peut alors vérifier cette hypothèse en comparant cette valeur théorique de M_2 avec la valeur expérimentale mesurée sur les enregistrements photographiques de la raie de résonance.

d) *Exemple de l'ion oxonium* $(H_3O)^+$.

Richards ([19]) a employé la méthode précédente pour mettre à l'épreuve l'existence de l'ion oxonium dans plusieurs hydrates d'acide : NO_3HH_2O, ClO_4H_2O, $SO_4H_2H_2O$, $C_2O_4H_2H_2O$ à la température de l'oxygène liquide, où ces monohydrates sont à l'état solide. Des trois acides envisagés, seuls les deux premiers, l'acide nitrique et l'acide perchlorique montrent la forme de raie à trois bosses caractéristique de l'ion oxonium, représentée figure 11. En effet, dans cet ion, chaque atome d'hydrogène n'a en première approximation que deux voisins, ceux du même ion ; les H des molécules voisines sont déjà trop éloignés pour avoir une action notable et l'on peut tenir compte de leur faible influence par une très légère correction. La courbe théorique qui représente les propriétés de trois atomes d'hydrogène aux sommets d'un triangle équilatéral a été calculée avec précision ([20]). La figure 11 montre l'excellent accord entre les prévisions théoriques et les observations pour l'acide perchlorique ; il en va de même pour l'acide azotique ; par contre, les acides sulfuriques et oxaliques offrent des raies de résonance de forme tout à fait différentes, incompatibles avec l'hypothèse de l'oxonium. Notons que dans les deux cas favorables, on obtient avec précision la distance mutuelle des atomes H, 1,72 ± 0,02 Ang., mais rien de plus, car on n'a pas opéré sur un monocristal, mais sur un polycristal. Plusieurs structures de l'ion oxonium restent compatibles avec la distance H-H obtenue.

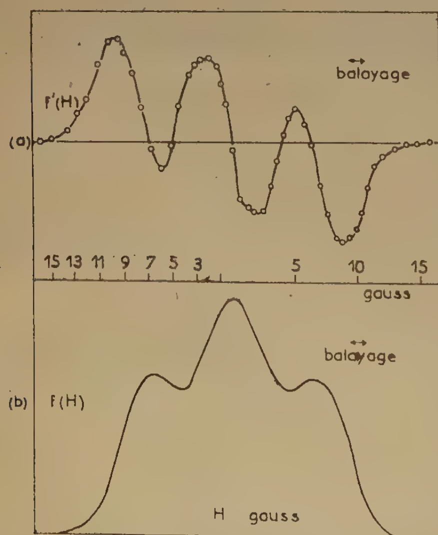


Fig. 11.

e) *Cas d'une poudre ou d'un polycristal.*

Les divers angles θ_{ij} sont alors orientés au hasard dans chaque grain de la poudre et il faut prendre la valeur moyenne du facteur d'orientation de la formule 6 $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$. Celle-ci étant de 4,5, nous avons :

$$M_2 = \frac{6}{5} \frac{\mu^2}{n} \sum_{1}^{n}{}_{j} \frac{1}{r^6_{ij}} \qquad (12)$$

si n n'est pas trop grand, la mesure de M_2 permet encore d'atteindre r.

3. Liquides.

a) *Les deux temps de relaxation.*

Dans les liquides toutes les directions θ_i des noyaux interagissent tournant *rapidement* autour du champ H_z. On entend par là qu'elles font plusieurs tours pendant une période $(1/f_0)$ de la précession gyromagnétique. Les champs moléculaires δH sont alors nuls en moyenne et les raies de résonance deviennent extrêmement fines. Chaque noyau est soumis à un champ fluctuant d'une manière aléatoire dont le carré moyen est :

$$\overline{\delta h^2} = \frac{12}{5} \mu^2 \sum_{j} \frac{1}{r^6_{ij}} \qquad (13)$$

Le spectre de Fourier $\delta h(t)$ possède une répartition en fréquence donnée par la fonction intensité spectrale $\mathcal{J}(f)$ constante jusqu'à la fréquence $f_m = 1/\tau_c$, τ_c est le temps de corrélation des mouvements

auxquels est soumise la molécule (fig. 12). τ_c n'est pas identique au temps de relaxation de DEBYE caractéristique des propriétés diélectriques, lorsque

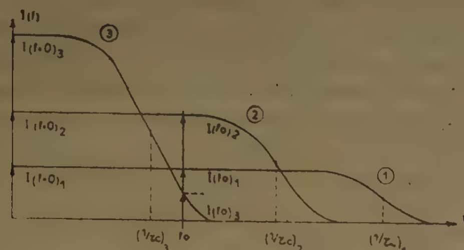


Fig. 12.

la molécule est polaire, mais reste du même ordre de grandeur que lui.

Lorsque $1/\tau_c$ est beaucoup plus grand que f_0, la composante spectrale à la fréquence de résonance f_0 est notable et peut de la même manière que le champ électromagnétique expérimental, induire des transitions entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2. Il en résulte une diminution de la durée de vie des spins dans l'état E, c'est-à-dire un élargissement de la raie, proportionnel à l'intensité de la composante spectrale $\mathcal{J}(f_0)$.

La largeur des raies observée dépend aussi de l'intensité des composantes basse fréquence au voisinage de $f = 0$ $\mathcal{J}(f = 0)$ du spectre ; celle-ci agit adiabatiquement, un peu comme un champ statique, mais de par sa nature de composante lentement variable d'un champ aléatoire, elle provoque un élargissement de la raie et non un déplacement comme le ferait un champ statique ordinaire. Si nous définissons deux temps de relaxation T_1 et T_2 qui sont respectivement inversement proportionnels aux composantes spectrales $\mathcal{J}(f_0)$ et $\mathcal{J}(f = 0)$ la largeur de la raie dépendra d'un temps global T_2 par la relation :

$$\Delta H = 1/\gamma T_2 \qquad (14)$$

et cette largeur globale sera liée aux effets des deux causes précédentes par la relation :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T'_2} \qquad (15)$$

Les temps T_1 et T'_2 dépendent étroitement du rapport du temps de corrélation à la fréquence de résonance.

b) *Propriétés des temps de relaxation T_1 et T_2.*

La résonance nucléaire apparaît donc dans le cas des liquides (*) comme un moyen d'étude des temps de corrélation des mouvements moléculaires et des propriétés physiques qui leur sont liés (viscosité [1]), points de transition [15], etc...).

Les variations de T_1 et T'_2 sont représentées fig. 13.

L'allure de la figure 13 s'explique aisément au moyen de la figure 12 où sont représentés trois spectres de mouvements moléculaires correspondant à trois valeurs de τ_c.

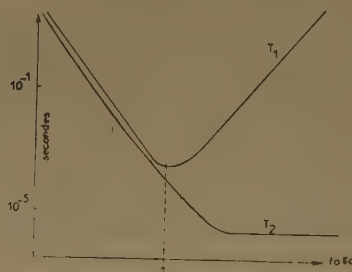


Fig. 13.

L'aire de la courbe $\mathcal{J}(f)$ est constante de par la relation :

$$\overline{\delta h}^2 = \int_0^{\infty} \mathcal{J}(f)\, df = \text{Cte} \qquad (16)$$

Par suite, lorsque $1/\tau_c$ diminue, $\mathcal{J}(f = 0)$ augmente. Il en est de même pour $\mathcal{J}(f_0)$ jusqu'au moment où $1/\tau_c$ devient plus petit que f_0. $\mathcal{J}(f_0)$ commence alors à diminuer et, par suite, T_1 croît à nouveau lorsque $f_0 \tau_c$ devient plus petit que 1. Par contre, T'_2 continue à diminuer jusqu'à atteindre un palier correspondant au cas où les mouvements moléculaires sont devenus négligeables. On retombe alors dans le cas des solides.

c) *Mesure de T_1 et T_2. Exemples.*

Nous renverrons à la référence [1] pour la description des méthodes de mesure des temps T_1 et T_2. Nous renverrons également à la bibliographie pour la description des résultats obtenus dans les très nombreuses études consacrées à la détermination des mouvements moléculaires dans les solides ; on trouvera une liste détaillée et classée de ces publications dans la thèse de SOUTIF [4] et nous soulignerons seulement la variété des recherches en citant les travaux récents consacrés au mouvement des atomes d'hydrogène dans les hydrures métalliques [21], le caoutchouc et les hauts polymères [22], des atomes adsorbés dans la catalyse de surface [23]. Remarquons enfin avec PURCELL [24] que suivant la théorie ébauchée au paragraphe précédent, on peut déduire

(*) Ceci s'applique non seulement aux corps solides, mais aussi à tous les cas où il existe des mouvements moléculaires importants dans les solides.

des mesures de T_1 en fonction de la température, la variation du temps de relaxation τ_c en fonction de cette même température et de là l'énergie d'activation du mouvement moléculaire considéré. Cette méthode très sensible est comparable à la mesure des constantes diélectriques pour les molécules polaires. La mesure des temps T_2 est moins instructive, mais plus facile et permet de déceler les transformations λ.

d) *Structure fine dans les liquides.*

Par suite de la rapidité des mouvements moléculaires, les interactions directes de noyau à noyau s'annulent en moyenne en première approximation. Cependant, l'étude de la résonance des liquides ne fournit pas seulement des renseignements sur les mouvements. La formule chimique et la structure géométrique de la molécule où se situent les noyaux résonnants peuvent intervenir, de manière à vrai dire, délicate à déceler, mais de plusieurs façons dans la structure fine et hyperfine.

Déplacement chimique de la fréquence de résonance

Proctor et Yu [25] ont découvert expérimentalement que la fréquence de résonance f_0 d'un noyau déterminé dépend, dans certains cas, du composé chimique dont il fait partie, par exemple N_{14} dans NO_3^- résonance en valeur relative 3.10^{-4} fois plus haut que N_{14} dans NH_4. Cette propriété est commune à un grand nombre de composés et a été expliquée théoriquement par Ramsey [26]. Le déplacement de la fréquence de résonance est proportionnel au champ magnétique expérimental H_z et provient du paramagnétisme de second ordre de la molécule. La figure 14 montre les déplacements observés pour le fluor.

Lorsqu'une éprouvette contient un mélange de plusieurs composés chimiques possédant cette propriété, la raie de résonance est décomposée en autant de raies qu'il existe de constituants ; l'intensité de chacune étant proportionnelle à la concentration. La résonance nucléaire offre donc ici un moyen non destructif d'analyse chimique.

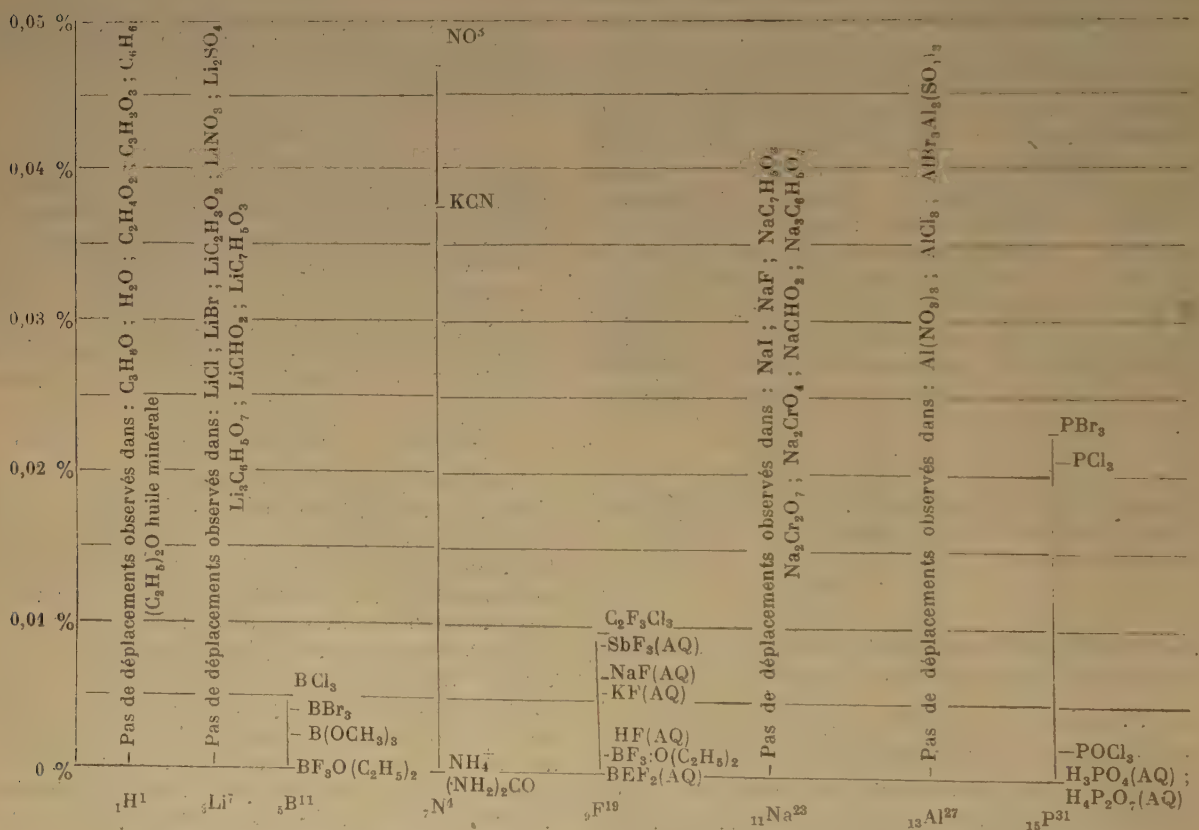


Fig. 14. — Déplacement de la fréquence de résonance en % de Hz pour quelques éléments légers dans diverses molécules.

Structure hyperfine

L'une des découvertes les plus intéressantes et encore très récente ([25, 27]) a été celle de la multiplicité des raies de l'hydrogène dans certains liquides organiques purs (l'alcool éthylique par exemple donne naissance à trois raies séparées de 30 milligauss) (fig. 15). Comme il ne s'agit pas d'un mélange de

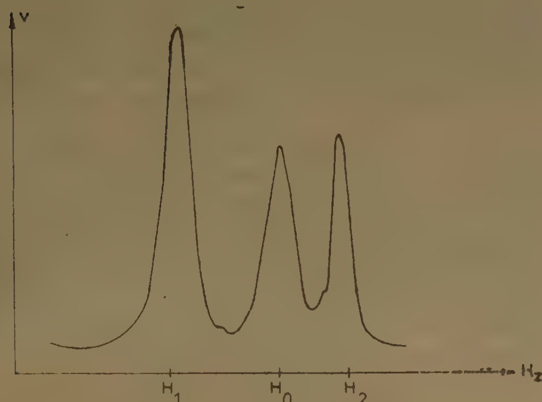


Fig. 15.

plusieurs liquides, ce phénomène est assez surprenant. On a pensé, en premier lieu, l'expliquer par un blocage partiel des mouvements moléculaires, grâce auquel l'interaction directe noyau-noyau ne s'annulerait pas complètement ([28, 29]).

Contrairement au déplacement chimique, cette structure fine est une constante de la molécule indépendante du champ magnétique extérieur. Elle est caractérisée par son extrême finesse allant jusqu'à des séparations de 2 milligauss seulement.

Cette finesse est la cause de difficultés expérimentales considérables. Il faut, en effet, utiliser des électro-aimants dont l'homogénéité spatiale soit de l'ordre du milligauss (pour $H_z \simeq 7.000$ gauss !...). On y arrive au moyen d'appareils ayant des pièces polaires de grand diamètre (30 cm) de forme convenablement corrigée.

Il existe heureusement des moyens moins coûteux permettant de tourner l'écueil de l'inhomogénie en utilisant des techniques d'impulsions ([29, 8]). Il est encore prématuré d'évoquer les applications de ces nouvelles méthodes de mesure dans le domaine chimique.

Plusieurs physiciens ont avancé une explication du phénomène plus satisfaisante que celle d'un blocage hypothétique des mouvements moléculaires ([30]). Il résulterait d'un couplage de noyau à noyau par l'intermédiaire du nuage électronique les environnant. Le champ magnétique de l'un des noyaux induirait un diamagnétisme électronique qui, à son tour, déplacerait la fréquence de résonance de l'autre noyau. Le phénomène étant réciproque, les deux noyaux doivent occuper des places non équivalentes dans la molécule, sans quoi les déplacements sont les mêmes pour chacun et aucun dédoublement de raies n'en résulte.

Ce dernier fait, vérifié expérimentalement, renforce cette théorie.

e) *Mesures indirectes.*

La largeur naturelle des raies provient, en général, de l'interaction dipôle-dipôle entre noyaux nucléaires voisins. Elle peut être augmentée artificiellement, d'une manière considérable, en mélangeant au spécimen une impureté paramagnétique ; ainsi dans l'eau, on peut dissoudre un peu d'oxygène, ou de grandes quantités d'ions paramagnétiques (ion cuivrique ou ferrique par exemple). Le moment électronique de chaque atome, de l'addition est environ 2.000 fois plus grand que tout moment nucléaire ; le couplage entre atome d'impureté (on dit ici souvent « catalyseur ») et noyau de constituant principal, est donc fort élevé et il en résulte un élargissement de la résonance qui peut être considérable. On dispose là d'un moyen indirect de déceler l'existence d'ions ou molécules paramagnétiques et même d'obtenir quelques renseignements sur leur moment. La littérature offre déjà quelques exemples d'études de ce genre : étude de catalyseur paramagnétique ([23]) de l'hydratation des ions ([31]), du paramagnétisme des centres actifs des solides fluorescents ([13]).

DEUXIÈME PARTIE

LA RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE

1. Le moment quadripolaire.

Considérons d'abord un dipôle électrique de moment P plongé dans un champ électrostatique E de fort gradient. Il subit un couple $-\vec{E}.\vec{P}$ et une force :

$$\vec{F} = (\vec{P}.\nabla)\vec{E}$$

ce qui se développe $F_x = P. \operatorname{grad} E_x$, etc... Si alors nous associons deux dipôles égaux en leur donnant le même axe, des positions infiniment voisines, mais de sens opposés (fig. 16), les deux couples partiels



Fig. 16.

se compensent au premier ordre, tandis que les deux forces se composent en un couple résiduel résultant : nous avons synthétisé un quadripôle avec deux dipôles opposés comme on peut constituer un dipôle avec deux charges, et nous voyons que ce quadripôle est soumis à un couple lorsqu'il est plongé dans un champ inhomogène.

Le quadripôle est une grandeur physique plus compliquée que le dipôle ; elle est caractérisée, en effet, par un tenseur. La variété des structures possibles, apparaît clairement dans notre méthode de synthèse ; nous aurions pu associé de bien d'autres manières les dipôles élémentaires, par exemple en les disposant côte à côte. Mais le modèle que nous avons choisi est non seulement le plus simple, mais le seul approprié pour représenter les caractéristiques nucléaires. La mécanique quantique nucléaire montre et l'expérience a vérifié que [32] :

— le moment dipolaire de tous les noyaux est nul ;

— la répartition des charges dans le noyau présente la symétrie de révolution, *autour de l'axe du spin* ; elle est représentable par un ellipsoïde de révolution et l'axe du tenseur quadripolaire est l'axe de révolution.

La seule caractéristique du noyau qui intervienne ici est l'écart à la symétrie sphérique ; elle est donnée par une seule grandeur qu'on appelle un peu improprement le « moment quadripolaire » numérique Q et qui n'est autre que la valeur principale du tenseur quadripolaire le long de l'axe de révolution, au facteur 3 près. On obtient très simplement l'expression de Q, en développant l'énergie de couplage des charges du noyau au champ électrostatique défini par le potentiel $V(\vec{r})$:

$$H = \int \rho(\vec{r})\, V(\vec{r})\, d\tau \tag{17}$$

$\rho(\vec{r})$ étant la densité de charge dans le noyau au point $\vec{r}$.

L'énergie quadripolaire est donnée par le troisième terme du développement de TAYLOR, en fonction de l'écart de $\vec{r}$ au centre de gravité des charges $\vec{r}$:

$$(H)_3 = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 V}{\partial x\, \partial y} \int \rho\, x\, y\, d\tau \tag{18}$$

ce qui mène pour le moment numérique à :

$$eQ = \int \rho\, (3z^2 - r^2)\, d\tau \tag{19}$$

en spécialisant les axes et choisissant des coordonnées cylindriques, Oz étant la direction du spin.

L'énergie de couplage quadripolaire s'exprime alors, en fonction des composantes I_x, I_y, I_z du spin :

$$H = \frac{e\,Q}{2I(2I - 1)} \sum \frac{\partial^2 V}{\partial x\, \partial y}\, I_x\, I_y \tag{20}$$

Cette expression se simplifie encore si le champ inhomogène présente lui aussi la symétrie de révolution. En choisissant l'axe de révolution du champ comme axe Oz et en désignant par θ l'angle du spin nucléaire et de Or, on obtient une expression simple, valable dans la majorité des cas :

$$H = eQ\, \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\, \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{8} \tag{21}$$

Le moment quadripolaire Q présente les dimensions d'une aire ; son ordre de grandeur est celui des sections nucléaires soit entre 10^{-26} et 10^{-24} cm^2, autrement dit entre 10^{-2} et 1 barns en utilisant l'unité nucléaire, le barn (*) = 10^{-24} cm^2.

Vu la petitesse des moments quadripolaires, il est impossible jusqu'à présent de créer de main d'homme des gradients de champ assez élevé pour exercer un couple notable sur les noyaux. On est obligé de recourir aux champs naturels qui règnent entre les atomes, dans les liaisons chimiques covalentes : ces gradients atteignent des valeurs très élevées de l'ordre de 10^{15} u.e.s., bien supérieures à tout gradient artificiel fait au laboratoire.

2. Domaine d'application.

Le domaine d'application de l'effet quadripolaire est beaucoup plus restreint que celui de la résonance magnétique. En effet, la plupart des noyaux sont dépourvus de moment quadripolaire et la mécanique quantique rejoint l'expérience en montrant que les noyaux caractérisés par un spin :

$$I = 0 \qquad\qquad I = 1/2$$
$$Q = 0 \qquad\qquad Q = 0$$

sont complètement dénués de moment quadripolaire. Ainsi, la catégorie I = 1/2, très favorable en réso-

(*) Barn signifie en anglais « porte de grange ».

nance magnétique n'intervient pas ici. Au contraire, les plus fortes dissymétries, c'est-à-dire les valeurs élevées de Q, se manifestent chez les noyaux de spin élevé. Jusqu'à présent, les expériences ont porté surtout sur les noyaux :

$$Q = \begin{array}{l} I_{127}\ I_{129}\ Sb_{121}\ Sb_{123}\ In_{113} \\ Bi_{209}\ Cl_{35}\ Cl_{37}\ N_{14} \end{array}$$

Mais la découverte de la résonance quadripolaire est récente (Delmelt) [33] et les propriétés de nombreuses espèces n'ont pas encore été explorées. On peut s'attendre à des effets importants par exemple pour :

$$Re_{187}\ Ta$$

Une autre limitation du domaine expérimental provient de la nécessité d'utiliser un gradient orientateur d'origine atomique : l'effet ne peut se manifester que chez les solides, ou les gradients directeurs ont une direction fixe. Dans une liquide ou un gaz, la direction du gradient change trop vite, très vite devant la durée de la période du phénomène de résonance et reste sans effet.

3. Principe de la résonance quadripolaire.

On s'adressera donc à un noyau tel celui de Cl_{35}, muni d'un moment magnétique nucléaire et d'un moment quadripolaire électrique nucléaire. On l'engagera dans une combinaison solide, où l'atome de chlore soit lié au reste de la molécule par une liaison chimique produisant un fort gradient électrique. Nous verrons dans la suite que les liaisons covalentes et elles seules satisfont à cette condition. Le noyau se trouve alors entouré par une distribution électronique qui crée, à l'endroit où il est, un gradient électrique permanent. Ce sera le gradient directeur : ici, l'association gradient-moment quadripolaire joue le même rôle que précédemment, l'association champ directeur H_0-moment magnétique. L'énergie de couplage donnée par la formule [21] donne naissance suivant la mécanique quantique à des niveaux d'énergie et un nombre discret d'orientations permises du spin par rapport à l'axe de révolution du gradient. De la formule (21), on tire la valeur de l'énergie dans le niveau m :

$$E_m = \frac{e\,Q\,\dfrac{\partial^2 V}{\partial z^2}}{4I(2I-1)}\,(3m^2 - I\,(I+1)) \qquad (22)$$

Il ne reste maintenant qu'à mettre le système en résonance, c'est-à-dire en langage quantique, à exciter les transitions entre les différents niveaux. On se sert pour cela du même dispositif qu'en résonance magnétique ; une bobine de self produit un champ magnétique de haute fréquence qui agit sur le moment magnétique, toujours présent. Ainsi, l'action directrice est électrique de nature, naturelle et atomique, tandis que le mode d'excitation est magnétique.

4. Dispositifs expérimentaux.

Comparons le spectrographe magnétique et quadripolaire. Le dispositif expérimental se trouve grandement simplifié par la suppression du champ magnétique H_0 ; il n'y a plus besoin d'aucun électro-aimant. Il ne subsiste que la source haute fréquence, le récepteur et la bobine de couplage. Par contre, on opère à fréquence fixe, f_0 étant maintenant déterminé par le choix de la combinaison où l'on engage le noyau considéré. Il faut adapter source et récepteur à l'usage de cette fréquence qui peut varier entre 20 MHz et 1.000 MHz. On a perdu toute commodité dans l'exploration des résonances nouvelles puisqu'on ne dispose plus de ce paramètre commode qu'était le réglage du champ H_0, c'est-à-dire du courant de l'électro-aimant, maintenant absent. C'est ce qui explique que la mise en œuvre de noyaux inconnus soit difficile et que le progrès soit lent : l'expérimentation ne peut se passer du secours de la théorie qui doit prévoir avec exactitude la gamme de fréquences étroite où se produira la résonance.

Les spectrographes actuels utilisent le plus souvent la superréaction [33] ; souvent, un balayage magnétique auxiliaire est mis à profit, malgré la complication introduite par l'effet Zeemann [34] ; un dispositif à modulation de fréquence particulièrement efficace a été imaginé par Buyle-Bodin [35] et nous renvoyons à un article d'ensemble de cet auteur, à paraître au *Journal de Physique* pour tout renseignement complémentaire.

5. Spectres de résonance quadripolaire.

Dans la formule (22), m est la valeur propre de la composante I_z du spin nucléaire (z est choisi parallèle à l'axe de révolution du gradient) ; on sait que m prend les valeurs $-I, -I+1, \ldots I$ étant le spin du noyau. Comme m intervient au carré dans (22), on voit qu'il y a en général dégénérescence double, m et $-m$ donnant lieu à la même énergie (seul un niveau $m = 0$ est simple ; ceci n'arrive qu'avec les noyaux de spin entier, les moins fréquemment étudiés).

A partir de (22), on pourra déterminer le nombre de fréquences possibles, et leur valeur relative, si l'on connaît les règles de polarisation et de sélection associé à une transition *magnétique* entre les niveaux quadripolaires. On montre que si le champ magnétique excitateur H_1 est parallèle à Oz, il ne peut exciter de transitions ; au contraire, s'il admet une composante perpendiculaire, il peut exciter des

transitions $\Delta m = \pm 1$. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 17, pour quelques valeurs de I, la structure des niveaux et les transitions permises pour l'iode, par exemple, où I = 5/2. On prévoit

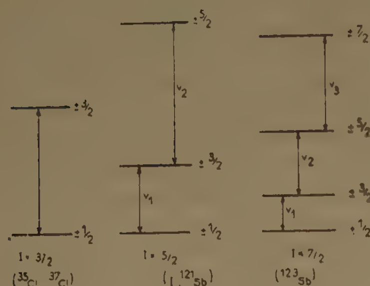


Fig. 17.

deux fréquences dans le rapport 1 à 2, ce que l'expérience a très bien confirmé, les petits écarts à ce rapport étant dus à l'écart à la symétrie de révolution du gradient.

Les valeurs elles-mêmes des fréquences dépendent fortement du noyau étudié, les moments quadripolaires ayant des valeurs assez variables, et du composé utilisé. N résonne vers 3 MHz (dans $(CH_2)_6N_4$ par exemple), la fréquence supérieure de I peut atteindre 600 MHz : les noyaux doués d'un moment plus élevé donneraient des fréquences correspondant à la gamme des longueurs d'onde centimétrique.

6. Le gradient directeur.

Les chimistes s'intéressent à produire la résonance quadripolaire du même noyau dans divers composés ; on peut ainsi comparer les différents gradients orientateurs, ce qui fournit de précieux renseignements sur la structure de la molécule.

Tout d'abord, on doit écarter le cas des liquides : par suite du mouvement brownien de rotation des molécules, le gradient varie très rapidement et sa moyenne dans le temps, sur une période de résonance, est nulle. La même observation vaut évidemment pour les gaz ; seuls les solides nous intéressent.

D'après ce qui précède, le calcul des fréquences de résonance nécessite l'évaluation du gradient $\partial^2 V/\partial z^2$, où V est créé par tous les électrons du cristal, en nous bornant ici au cas où le tenseur $\partial^2 V/\partial x \partial y$ possède un axe de symétrie cylindrique Oz. En remarquant que $\frac{\partial^2}{\partial z^2}\frac{1}{r} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$ où r, θ sont les coordonnées sphériques centrées sur le noyau considéré, on obtient :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = q = \int \psi^* \sum \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r^3}\,\psi\, d\tau \qquad (23)$$

où ψ désigne la fonction d'onde de tous les électrons.

Le facteur r^{-3} rend négligeable la contribution des électrons qui ne sont pas directement liés. Ceci apporte une grande simplification à la solution du problème. Ainsi, dans le cas d'un cristal moléculaire, on pourra en première approximation ne considérer qu'une molécule isolée. L'expérience confirme cette hypothèse ; en effet, les gradients observés dans les cristaux sont, généralement du même ordre que ceux fournis par l'étude de la structure fine des spectres hertziens de rotation de ces mêmes composés à l'état gazeux. Par exemple, on a observé les fréquences 263 et 289 MHz pour CH_3I, 382 et 360 MHz pour ICN, suivant que le composé est solide ou gazeux. A l'intérieur même d'une molécule, il sera aussi possible de négliger l'interaction des atomes non directement liés : l'expérience prouve encore cette assertion ; ainsi, les fréquences de résonance de Cl^{35} dans C_6H_5Cl et p-$C_6H_4Cl_2$ sont très voisines (34.62 et 34.25 MHz). Une autre simplification importante provient de ce que l'ensemble des électrons d'une couche atomique complète donne un gradient nul (par raison de symétrie sphérique). La déformation d'une telle couche par effet Stark, sous l'action d'ions voisins peut être négligée en première approximation. En effet, on voit facilement que les contributions à q des ions et des déformations qu'ils provoquent tendent à s'opposer. Ainsi, on pourra ne considérer que l'action des électrons de valence [36].

La fréquence sera nulle si l'ensemble des électrons de valence a une symétrie trop élevée. On doit écarter, par exemple, les cas de liaisons équivalentes tétraédriques ou cubiques.

7. Exemple de la liaison à deux électrons.

Considérons l'action d'une liaison localisée, à deux électrons entre deux atomes a et b. D'après la théorie élémentaire de la valence, on peut décrire cette liaison par une fonction d'onde du type :

$$N^{-1}\,(A_1\,B_2 + A_2 B_1 + \lambda\, B_1\, B_2) \qquad (24)$$

où A et B sont des fonctions d'onde obtenues par hybridation [37] des orbites atomiques de a et b respectivement. 1 et 2 désignent les deux électrons de la liaison. N est le coefficient de normalisation et λ décrit l'ionicité de la liaison.

En portant la fonction (24) dans la relation (23), on obtient :

$$q = (1 + S^2 + 2 \lambda S + \lambda^2/2)^{-1} \left| \int A^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} A \, d\tau + (S + \lambda) \int A^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} B \, d\tau \right| \qquad (25)$$

où S désigne l'empiètement des orbites $\int AB \, d\tau$.

Nous avons négligé le terme :

$$\int B^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} B \, d\tau$$

correspondant à l'action sur le noyau a d'un électron situé sur l'atome b.

$$\int A^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} A \, d\tau$$

est un terme purement atomique. Son évaluation nécessite le calcul de la quantité $\overline{r^{-3}}$ pour un électron. Dans la mesure où l'on peut considérer qu'un état atomique est un état de valence, on peut utiliser les résultats de la spectroscopie atomique : si δ est la largeur en cm^{-1} du doublet de structure fine, on a :

$$\overline{r^{-3}} = \frac{\delta/2{,}911}{(2\,l + 1) z_i}$$

où Z_i est la charge du noyau, corrigée d'un facteur relativiste. La structure hyperfine permet aussi d'obtenir ce terme.

Enfin, dans quelques cas, on peut obtenir $\overline{r^{-3}}$ par intégration à l'aide de champs de HARTREE ou de FOCK.

L'utilisation de fonctions du type hydrogène permet de voir comment $\overline{r^{-3}}$ dépend des nombres quantiques de l'électron :

$$\overline{r^{-3}} = \frac{z^3}{n^3\, l\, (l + \frac{1}{2})\, (l + 1)\, a_0^3}$$

Cette relation fait apparaître deux faits importants :

1) les états excités ont une faible contribution par suite de la variation en n^{-3} ;

2) les états p sont prédominants. Les états s, d et f, introduits dans les hybridations, jouent un rôle surtout par l'intermédiaire des coefficients de normalisation et de la valeur qu'ils donnent à S.

Il reste à évaluer dans (25) le terme d'échange :

$$\int A^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} B \, d\tau$$

Son calcul est plus difficile que celui de l'intégrale précédente. Il est, en général, plus petit : dans le cas où A est un état p, il est proportionnel à la dérivée de la fonction d'onde B à l'endroit du noyau a ; on peut obtenir ce terme d'échange en développant la fonction B en harmoniques sphériques autour du noyau a. Comme $3 \cos^2\theta - 1$ est le deuxième polynôme de LEGENDRE, les règles de sélection permettent alors de ne conserver qu'un petit nombre de termes.

8. Degré d'ionicité permis.

La relation (25) permet d'étudier l'ionicité de la liaison, en déduisant q de la mesure des fréquences de résonance. Le terme d'échange étant petit, q diminue rapidement, quand λ croît, en raison du terme $\lambda^2/2$. Ainsi, la fréquence de Cl dans NaCl n'a pas pu être observée. D'après la relation de HANNAY, on peut attribuer à λ la valeur 0.31 pour la liaison CCl et 0.55 pour la liaison Sb-Cl. On doit donc s'attendre à une diminution notable de la fréquence en passant d'un composé tel que CH_2ClCO_2H à $SbCl_3$ [39] ; l'expérience confirme ces conclusions en donnant les fréquences 35 et 19 MHz respectivement. De même, la fréquence 22 MHz observée pour $HgCl_2$ est en accord avec le caractère peu ionique de ce composé.

Remarquons enfin que dans le cas où les deux noyaux a et b sont susceptibles de résonner, le même facteur d'ionicité intervient dans les deux fréquences. Il est alors possible de l'éliminer et d'en déduire le taux d'hybridation d'une des orbites.

9. Correction d'écart à la symétrie de révolution.

Les gradients sont rarement exactement de révolution ; il faut, pour cela, que l'environnement du noyau admette un axe de symétrie d'ordre au moins égal à 3. En fait, l'expérience montre que très fréquemment, les écarts à la symétrie de révolution sont faibles, et qu'une méthode de perturbation est largement suffisante pour en tenir compte. Les noyaux de spin entier voient leur dégénérescence complètement levée : donc le nombre de fréquences est doublé.

Par contre, la dégénérescence n'est pas levée dans les noyaux de spin demi-entier ; le nombre de fréquences n'est pas changé, mais quand il y en a plus d'une, leur rapport s'écarte des valeurs simples données plus haut.

10. Largeur de raies. — Effet de température.

Nous n'étudierons pas ici l'influence du moment quadripolaire sur la forme des raies, leur largeur et sur les temps de relaxation ; ces phénomènes font intervenir essentiellement deux types de processus :

— *les fluctuations du gradient* qui créent des transitions entre les niveaux : d'où possibilité d'échange d'énergie entre le noyau et le milieu, c'est-à-dire la relaxation, nécessaire pour qu'il y ait observation effective du phénomène de résonance ;

d'où largeur de raie, due par exemple à la limitation de la durée de vie des niveaux ([40], [41], [42]).

Les fluctuations du gradient sont la conséquence des vibrations moléculaires qui font osciller la direction de la liaison. Notons, en passant, que l'amplitude de ces oscillations croît avec la température, ce qui explique la petite variation constatée des fréquences de résonance avec la température : le gradient *moyen* diminue lentement quand T croît ($-dq/qdt$ de l'ordre de 10^{-4}) ([43], [44]).

— *l'effet Zeeman* du champ magnétique des moments nucléaires voisins est une cause d'élargissement quelquefois prépondérante.

Si ces aspects de la résonance quadripolaire sont moins intéressants pour le chimiste que la détermination des gradients, il faut cependant remarquer que les fluctuations du gradient sont en liaison avec des données telles que les constantes de force et les coefficients d'amortissement des vibrations moléculaires, alors que l'effet ZEEMAN dépend de la géométrie du cristal. Il y a donc là un domaine de recherche physico-chimique qui peut se révéler fort important dans l'avenir.

CONCLUSION.

La résonance magnétique nucléaire a été découverte en 1946 par PURCELL et BLOCH, la résonance quadripolaire pure est encore plus récente (DEHMELT, 1951). Mais l'étude de ces nouveaux phénomènes a été si vigoureusement menée, en de très nombreux pays que leur mécanisme physique est presque entièrement élucidé. L'ère des applications, au contraire, commence et il est probable que les études de résonance vont, dans un proche avenir, devenir un centre d'intérêt marqué pour les physico-chimistes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Articles généraux.

Nuclear paramagnetic resonance, R. V. POUND, *Progress in nuclear physics*, vol. 2, p. 21-51, Londres, Bergamon Press, 1952.

Spectroscopy at radiofrequencies, *Physica*, t. 17, n° 3-4, mars-avril 1951, p. 169-484.

Le paramagnétisme nucléaire, M. SOUTIF, *Journ. de Phys.*, t. 10, 61D-76D, 1949.

Nuclear moments and statistics, RAMSEY (N. E.), *Experimental nuclear Physics*, t. I, p. 358-467, 1953, Wiley, New-York.

Fundamentales of nuclear magnetic absorption, PAKE (G. E.), *American Journ. Phys.*, t. 8, p. 438-486, 1950.

2. Références.

(1) BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) et POUND (R. V.). — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 679.

(2) BLOCH (F.), HANSEN (W. W.) et PACKARD (M.). — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 474.

(3) POUND (R. V.) et KNIGHT (W. D.). — *Rev. Sc. Ins.* (1950), **21**, 219.

(4) SOUTIF (M.). — *Revue scientifique* (1951).

(5) TORREY (H. C.). — *Phys. Rev.* (1949), **76**, 1059.

(6) HAHN (E. L.). — *Phys. Rev.* (1950), **80**, 580.

(7) GOODEN. — *Nature* (1950), **165**, 1014.

(8) GABILLARD (R.). — *Thèse. Revue scientifique* (1952).

(9) BLOCH (F.). — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 460.

(10) SOUTIF (M.). — *Journ. Phys.* (1949), **10**, 61.

(11) BENE (G.). — *Journ. de Phys.* (1952), t. **13**, 161.

(12) MACK (J. E.). — *Rev. Mod. Phys.* (1950), **22**, 64.

(13) ROLLIN (B. V.), HATTON (J.), LOOKE (A. H.), et BENZIE (R. J.). — *Nature* (1947), **160**, 436.
HATTON (J.) et ROLLIN (B. V.). — *Proc. Roy. Soc. A* (1949), **199**, 222.
HATTON (J.) et ROLLIN (B. V.). — *Phys. Rev.* (1948), **74**, 346.
DARBY (E. J.) et ROLLIN (B. V.). — *Nature* (1949), **164**, 66.

(14) PAKE (E. M.) et GUTOWSKY (H. S.). — *Phys. Rev.* (1948), **74**, 979.

(15) PAKE (E. M.). — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 327.
GUTOWSKY (H. S.), KISTIAKOWSKY (G. B.), PAKE (G. E.) et PURCELL (E. M.). — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 972.
PRYCE (M. H. L.) et STEVENS (K. W. H.). — *Proc. of Phys. Soc.* (1950), **63** A, 36.
CARR (E. F.) et KIRUCHI (C.). — *Phys. Rev.* (1950), **78** 470.

(16) DREYFUS (B.), SOUTIF (M.) et AYANT (Y.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1951), t. **233**, 395.

(17) *Strukturberichte* (1933-1935), **3**, 98-100.

(18) VAN VLECK (J. H.). — *Phys. Rev.* (1948), **71**, 1168.

(19) RICHARDS (R. E.) et SMITH (J. A. S.). — *Transactions of the Faraday Society* (1951), vol. XLVII, 1261.

(20) ANDREW (E. R.) et BERSOHN (R.). — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 159.

(21) GARSTENS. — *Phys. Rev.* (1950), **79**, 397.

(22) MROWCA (B. A.), HOLROYD (L. V.) et GUTH (E.). — *Phys. Rev.* (1950), **79**, 1026.

(23) BLOCH (F.). — *Phys. Rev.* (1951), **83**, 1062.

(24) PURCELL (E. M.). — *Physica* (1951), **17**, 282.

(25) PROCTOR (W. G.) et YU (F. C.). — *Phys. Rev.* (1951), **81**, 20.

(26) RAMSEY (N. F.). — *Phys. Rev.* (1950), **78**, 699.

(27) GUTOWSKY (H. S.), MACCALL (P. W.) et SLICHTER. — *Phys. Rev.* (1951), **84**, 509.
MACNEIL, SLICHTER et GUTOWSKY. — *Phys. Rev.* (1951), **84**, 1245.
HAHN (E. L.) et MAXWELL (D. E.). — *Phys. Rev.* (1951), **84**, 1246.
PACKARD (M. E.) et ARNOLD (J. I.). — *Phys. Rev.* (1951), **83**, 210.
ARNOLD, DHARMATTI et PACKARD. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 507.

(28) ANDREWS (E. R.). — *Phys. Rev.* (1951), **82**, 443.

(29) HAHN (E. L.). — *Phys. Rev.* (1950), **80**, 580.

(30) HAHN (E. L.) et MAXWELL (D. E.). — *Phys. Rev.* (1952), **88**, 1070.
RAMSEY (N. E.) et PURCELL (E. L.). — *Phys. Rev.* (1952), **85**, 143.

ABRAGAM (A.) et PRYCE (M. H. L.). — *Proc. Roy. Soc. A* (1951), **205**, 135.
RAMSEY (N. F.). — *Phys. Rev.* (1952), **87**, 1077.
(31) AYANT (Y.) et GRIVET (P.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1951), t. **232**, 1094.
AYANT (Y.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1951), t. **232**, 1298.
(32) BLATT (J.) et WEISSKOPF (V.). — *Theoretical Nuclear Physics*, p. 23-30, J. Wiley, New-York, 1952.
(33) DEHNELT (H. G.). — *Zeit. f. Phys.* (1951), **130**, 356.
DEHNELT (H. G.) et KRUGER (H.). — *Zeit. f. Phys.* (1951), **130**, 385.
KRUGER (H.). — *Zeit. f. Phys.* (1951), **130**, 371.
(34) WATKINS (G. D.) et POUND (R. V.). — *Phys. Rev.* (1952), **83**, 1062.
(35) BUYLE BODIN (M.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1952), **235**, 292.
BUYLE BODIN (M.) et DAUTREPPE (D.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1951), **233**, 1101.
BUYLE BODIN (M.) et MONFILS (A.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1953), **236**, 1157.
BUYLE BODIN (M.) et AYANT (Y.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1953), **236**, 800.
(36) TOWNES (C. H.) et DAILEY (H. P.). — *Journ. Chem. Phys.* (1949), **17**, 782 ; (1952), **20**, 35.
(37) COULSON (C. A.). — *Valence*, Oxford Press (1952).
(38) CASIMIR (H. B. G.). — *Thèse.* On the interaction between atomic nuclei and electrons. Haarlem 1936.
(39) BASSOMPIERRE (A.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1953), **236**, 596, (1953), **236**, 799.
(40) AYANT (Y.). — *C. R. Ac. Sc. Paris* (1953), **236**, 1563.
(41) TOWNES (H.) et WANG (T. C.). — *Phys. Rev.* (1952), **86**, 809.
(42) GUNTHER-MOHR (G. R.). — *Phys. Rev.* (1951), **81**, 289.
(43) BAYER (H.). — *Zeit. f. Phys.* (1951), **130**, 227.
(44) DEAN (C.) et POUND (R. V.). — *Journ. Chem. Phys.* (1952), **20**, 195.

DISCUSSION

M. Wheatley. — Avez-vous mesuré le degré d'homogénéité de votre champ magnétique ?

M. Grillot. — Je serais reconnaissant à MM. GRIVET et GABILLARD de vouloir bien donner quelques précisions complémentaires sur les applications récentes de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des centres luminogènes des substances fluorescentes.

M. Bauer. — La méthode a-t-elle été utilisée pour déceler les radicaux libres paramagnétiques créés lors d'une réaction chimique ?

M. Gabillard (à M. Wheatley). — L'homogénie nécessaire du dispositif expérimental varie suivant le sujet d'étude.

Pour les solides. — Les largeurs de raies ou écartements de structure fine sont de l'ordre de quelques dizaines de gauss et une homogénie de 0,1 gauss est suffisante.

Pour les liquides. — Les raies sont très fines :
Structure fine de C_2H_5OH 30 milligauss.
Structure hyperfine de C_2H_5OH 2 milligauss.
Obtenir l'homogénie nécessaire est alors la principale difficulté expérimentale ; on y parvient par deux techniques :

1) *Aimants :* on a des pièces polaires de grands diamètres (30 cm) et de forme spéciale.

2) *Mesures indirectes* au moyen des méthodes de HOHN (1) ou GABILLARD (2) ; l'homogénie nécessaire est alors seulement de quelques centièmes de gauss.

M. Grivet (à M. Grillot). — Le paramagnétisme des centres actifs des solides fluorescents a été étudié par ROLLIN et HOTTON. Les expériences ont seulement pu être entreprises à très basse température. Référence (13) de la communication.

M. Gabillard (à M. Bauer). — Des recherches sur les radicaux libres apparaissant au cours d'une réaction chimique ont été entreprises à l'E. N. S. sur le peroxyde de benzoyle.

La nécessité d'opérer à température élevée n'a, jusqu'ici pas permis d'obtenir des résultats à cause de l'ébullition qui produisait un bruit de fond trop important.

(1) HOHN. — *Phys. Rev.* (1950), **80**, 586.
(2) GABILLARD (R.). — *Thèse Revue Scientifique* (1952).

LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE

par B. M. KOZYREV

KAZAN (U.R.S.S.)

---

1. Introduction.

L'absorption par résonance paramagnétique découverte en 1944 à l'Université de Kazan (U. R. S. S.) par E. K. Zavoïski [1,3] a donné lieu au cours des neuf années qui viennent de s'écouler, à d'importantes recherches expérimentales et théoriques. A l'heure actuelle, le nombre de travaux consacrés uniquement à la résonance paramagnétique électronique est déjà supérieur à 200. Quant au nombre total de recherches, consacrées à tous les phénomènes d'absorption par résonance magnétique, y compris les travaux sur la résonance magnétique nucléaire, les résonances ferromagnétique et antiferromagnétique, il est proche actuellement d'un millier.

Nous pouvons donc bien parler d'un domaine de physique entièrement nouveau qu'il serait naturel d'appeler radio spectroscopie magnétique. Les succès expérimentaux acquis dans cette branche sont dus aux progrès impétueux des techniques de la radioélectricité. Quant au vif intérêt manifesté pour ces problèmes, il s'explique par l'importance des résultats fournis aux diverses branches de la physique telles que la théorie du noyau atomique, la théorie des états solide et liquide, etc. On entrevoit de même la possibilité d'appliquer la radiospectroscopie magnétique à certains problèmes de chimie.

Dans notre communication, nous allons nous arrêter seulement aux travaux consacrés à la résonance paramagnétique électronique. Ce domaine est devenu toutefois si vaste qu'en étudiant plusieurs questions, nous serons obligés de nous borner à quelques rappels rapides ; nous nous permettrons de nous étendre un peu plus en détail sur les travaux qui ont été effectués en U. R. S. S.

L'objet que se propose la radiospectrographie magnétique est l'étude de l'absorption d'énergie liée aux transitions quantiques (entre les sous-niveaux d'énergie) provoquées par application aux corps d'un champ magnétique ; la radiation provoquant ces transitions appartient au domaine des fréquences radioélectriques.

Voici l'expérience fondamentale de E. K. Zavoïski qui a posé les bases de la radiospectrographie magnétique : on place un échantillon d'un corps paramagnétique dans un champ magnétique faible de fréquence radioélectrique déterminée et suffisamment élevée ν (à présent on emploie généralement des fréquences dans la gamme de 10^7 Hz à 10^{10} Hz). Perpendiculairement à ce champ, on applique au corps un champ magnétique statique, dont on peut faire varier graduellement l'intensité H. On détermine ensuite par des méthodes appropriées la relation entre H et l'énergie du champ de fréquence radioélectrique qu'absorbe le corps paramagnétique. Comme l'a établi pour la première fois Zavoïski, on observe pour une valeur déterminée du champ $H = H^*$ un maximum d'absorption plus ou moins prononcé, à caractère nettement résonantiel et obéissant à la condition :

$$H^* = \frac{\nu}{a} \qquad (1)$$

où ν est la fréquence du générateur d'oscillations électromagnétiques, et a un coefficient caractéristique du paramagnétique. Comme l'ont montré les expériences de Zavoïski, la valeur numérique de a pour plusieurs sels de Mn^{++}, Cr^{+++} et de Cu^{++} correspond à :

$$a \approx 2{,}8.10^6 = \frac{g\,\beta}{h}$$

dans laquelle β est le magnétron de Bohr et g le facteur de dédoublement spectroscopique qui, pour les corps indiqués, doit prendre une valeur ~ 2. Un exemple type de courbe d'absorption par résonance paramagnétique est représenté sur la figure 1 (réf. 3).

La nature physique de l'absorption par résonance paramagnétique apparaîtra clairement du simple raisonnement suivant : l'état énergétique fondamental d'une particule possédant un spin S et se trouvant placée dans un champ magnétique statique H, se décompose en 2 S + 1 sous-niveaux, dont les distances dépendent de la grandeur :

$$g\,\beta\,H = h\,\nu_0 \qquad (2)$$

ν_0 représente ici la fréquence de précession de Larmor. Admettons que nous ayons un corps contenant des particules magnétiques. Appliquons perpendiculairement au champ statique H un champ oscillant $H_1 = H_0 \sin 2\,\pi\nu\,t$ (H_0 étant $\ll$ H). La probabilité des transitions énergétiques entre les

sous-niveaux magnétiques devra augmenter notablement lorsque la fréquence du champ oscillant extérieur ν s'approchera de ν_0. Ce résultat a été énoncé dès 1923 par Y. G. DORFMAN (4), lors d'une tentative d'interprétation par la théorie des quanta,

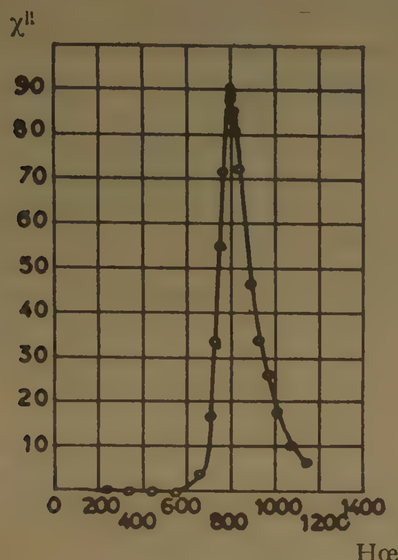


Fig. 1. — $CrCl_3$, $\lambda = 13.70$ cm, $T = 298°$ K.

des expériences de V. K. ARKADIEV (5), qui avait découvert, en 1913, l'absorption sélective des ondes radioélectriques de fréquence déterminée dans les corps ferromagnétiques. L'évaluation quantitative des probabilités de transitions a été effectuée, en 1936, par RABI (6). L'absorption paramagnétique découverte par ZAVOÏSKI est une conséquence directe de la résonance entre la fréquence de LARMOR et celle du champ magnétique variable appliqué au corps. Bien que le champ variable stimule dans une égale mesure les transitions du sous-niveau inférieur au sous-niveau supérieur et vice-versa, les transitions les plus fréquentes doivent être celles qui se dirigent de bas en haut, dans le cas où la distribution des particules dans la matière suivant les sous-niveaux magnétiques est définie par le facteur $e^{-h\nu_0/kT}$ de BOLTZMANN. Il s'ensuit que par sommation des processus d'absorption et d'émission forcée des quanta d'énergie de fréquence radioélectrique, nous devons aboutir à l'absorption. Il est évident que pour que cette absorption ne cesse pas instantanément par suite de saturation (= égalisation du degré de population des sous-niveaux magnétiques), il faut qu'il y ait un mécanisme rétablissant la distribution de BOLTZMANN. Ce mécanisme peut consister dans l'interaction spin-réseau, c'est-à-dire dans la transition de l'énergie des particules magnétiquement excitées en énergie des vibrations thermiques du réseau cristallin du corps paramagnétique.

On conçoit que l'effet « normal » de l'absorption par résonance paramagnétique exige que le délai de l'établissement de l'équilibre thermodynamique ne soit ni trop court ni trop long. Une interaction trop faible avec les vibrations du réseau peut amener une saturation plus ou moins complète, déformant ou reprimant même complètement l'effet de l'absorption par résonance paramagnétique. Un couplage trop fort avec le réseau est capable de réduire à un tel point la durée de vie de l'état excité des particules magnétiques qu'il s'ensuivra un « étalement » total de la courbe de résonance. Voilà pourquoi, avant de passer à l'étude d'autres facteurs qui définissent la forme des courbes de résonance paramagnétique, nous nous arrêterons sur le problème de l'interaction spin-réseau.

2. La relaxation paramagnétique.

L'étude expérimentale de l'interaction spin-réseau a été entreprise aux Pays-Bas dans les années 1930 par GORTER (7), fondateur d'une grande école scientifique qui a effectué de vastes recherches sur la relaxation paramagnétique.

GORTER a montré, en 1936, qu'à des fréquences suffisamment élevées du champ variable, la susceptibilité des paramagnétiques devenait une grandeur complexe (*) :

$$\chi = \chi' - i\,\chi'' \qquad (3)$$

c'est-à-dire qu'il apparaissait une absorption, caractérisée par le coefficient χ''. GORTER a trouvé que le domaine de dispersion de la susceptibilité pouvait être déplacé vers des fréquences moins élevées, si parallèlement au champ magnétique oscillant on appliquait un fort champ statique H.

Une théorie thermodynamique de la relaxation paramagnétique dans les champs parallèles a été proposée par CASIMIR et DU PRÉ (8) (Pays-Bas, 1938). Elle a été développée et a reçu plus tard des compléments notables dans les travaux de I. G. CHAPOCHNIKOV (9) (Université de Molotov, U. R. S. S.).

Dans cette théorie, un paramagnétique est considéré schématiquement comme un ensemble de deux systèmes thermodynamiques faiblement couplés : 1° système de moments magnétiques agissant entre eux (système de spins) et 2° système des vibrations thermiques du réseau cristallin du paramagnétique. Ainsi, le phénomène de l'absorption paramagnétique est lié à deux temps de relaxation : temps d'établissement de l'équilibre thermodynamique à l'intérieur

(*) Pour les corps ferromagnétiques, l'existence de la perméabilité complexe a été découverte par V. K. ARKADIEV dès 1913.

du système de spins (temps de relaxation spin-spin, ρ_s) et temps d'établissement de l'équilibre thermodynamique entre le système de spins et les vibrations du réseau (temps de relaxation spin-réseau, ρ_L). D'après l'hypothèse de CASIMIR et de DU PRÉ, le temps de relaxation spin-réseau est considérablement plus grand que le temps de relaxation de spins. Cette hypothèse permet d'introduire la notion de température de spins qui diffère de celle du réseau et d'édifier la théorie du phénomène.

En admettant que les fréquences du champ magnétique extérieur utilisé $\nu \ll 1/\rho_s$, CASIMIR et DU PRÉ ont obtenu les formules d'absorption et de dispersion pour la relaxation spin-réseau. Ces formules décrivent bien le phénomène de la relaxation paramagnétique aux fréquences relativement basses, mais deviennent insuffisantes lorsqu'on passe à des fréquences plus élevées où commence à intervenir la relaxation spin-spin. En utilisant les méthodes élaborées par L. I. MANDELSTAMM et M. A. LÉONTOVITCH [10] dans la théorie des phénomènes acoustiques de relaxation, I. G. CHAPOCHNIKOV a obtenu [9] les formules générales d'absorption paramagnétique et de dispersion de la susceptibilité, qui tiennent aussi bien compte de la relaxation spin-réseau que de la relaxation de spins :

$$\left.\begin{aligned} \chi'/\chi_0 &= \frac{1 + (1 - F)\,\rho_L^2\,\nu^2}{[1 - (1 - F)\,\rho_L\rho_s\,\nu^2]^2 + (\rho_L + \rho_s)^2\,\nu^2} \\ \chi''/\chi_0 &= \frac{(F\rho_L + \rho_s)\,\nu + (1 - F)^2\,\rho_L^2\,\rho_s\,\nu^3}{[1 - (1 - F)\,\rho_L\,\rho_s\,\nu^2]^2 + (\rho_L + \rho_s)^2\,\nu^2} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Dans ces formules, $F = \dfrac{H^2}{b/c + H^2}$ où b/c est le rapport de la constante de la chaleur spécifique magnétique ($l_{magn} = b/T^2$) et de la constante de CURIE C. En posant $\rho_s = 0$, les formules (4) donnent les formules de CASIMIR et de DU PRÉ. La vérification expérimentale de la formule d'absorption de CHAPOCHNIKOV a été effectuée par N. S. GARIFIANOV (voir réf. [11]) (*) à la température ambiante sur plusieurs sels de Mn^{++} et de Gd^{++}. L'accord avec les expériences s'est révélé excellent.

Comme l'ont montré les expériences de GORTER, ainsi que les mesures effectuées par notre groupe de Kazan [12, 13, 11], les temps de relaxation spins-réseau pour plusieurs sels hydratés de Gd^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Cr^{+++}, Cu^{++}, etc. à la température ambiante, sont de l'ordre de 10^{-7}-10^{-8} sec. Au fur et à mesure que la température du réseau baisse, le temps de relaxation ρ_e augmente, atteignant dans le domaine des températures de l'hélium liquide des valeurs de l'ordre de 10^{-2} sec.

(*) Section de Kazan de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.

Les bases du calcul quantique des temps de relaxation spin-réseau ont été posées par WALLER [14] dès 1932, c'est-à-dire avant les expériences sur la relaxation paramagnétique. Plusieurs travaux ultérieurs de KRONIG [15], VAN VLECK [16], A. AKHIESER et I. POMÉRANTCHOUK [17], BROER [18], S. ALTSCHULER [19], etc. ont permis de préciser notablement les évaluations données par WALLER.

Les échanges d'énergie entre le système de spins et les ondes de DEBYE dans le réseau peuvent (d'après WALLER) intervenir par deux mécanismes différents. L'un est la naissance directe d'un phonon (quantum d'énergie de vibration du réseau) et disparition d'un photon $h\nu$ (quantum d'énergie du champ électromagnétique de fréquence hertzienne). L'autre mécanisme consiste en une diffusion non élastique des phonons par des ions magnétiques. Bien que cette « diffusion combinatoire » soit un phénomène du second ordre, elle devient prédominante aux températures supérieures à celles de l'hélium liquide.

C'est qu'en effet la « diffusion combinatoire » peut intéresser le spectre entier des ondes de DEBYE, tandis que le phénomène du premier ordre n'est possible que pour les ondes de DEBYE d'énergie $\sim h\nu$.

Les calculs détaillés de la diffusion directe et de la diffusion combinatoire ont été effectués par VAN VLECK en 1940 [16] pour les aluns de chrome et les aluns titano-césiques. En 1952, ils ont été effectués par ALTSCHULER [Section de Kazan de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.] pour les sels hydratés des terres rares.

Pour les phénomènes du premier ordre qui déterminent les temps de relaxation spin-réseau aux températures de l'hélium liquide, les expériences n'ont confirmé que partiellement les calculs de VAN VLECK. Il est probable que nous avons affaire dans ce cas à l'effet TEMPERLEY [20], à savoir que l'interaction entre les spins rend possible des transitions entre les sous-niveaux magnétiques auxquelles participent plusieurs ions.

En ce qui concerne la « diffusion combinatoire », VAN VLECK a déterminé l'ordre de grandeur du temps de relaxation spin-réseau ρ_L, ainsi que sa variation avec la température et l'intensité du champ statique. Ses calculs sont en accord avec les données expérimentales.

L'ordre de grandeur du temps de relaxation spin-spin, en accord avec les expériences sur les corps magnétiquement non dilués doit être, d'après WALLER, voisin de 10^{-9} sec.

Ainsi, pour un groupe important de corps paramagnétiques, l'hypothèse $\rho_L \gg \rho_s$ se trouve justifiée par l'expérience et, partiellement, par la théorie, jusqu'à la température ambiante. Cependant, cette

hypothèse est loin de se vérifier toujours. Ainsi, pour les aluns titano-césiques, VAN VLECK a trouvé que ρ_L devait être inférieur à ρ_S de plusieurs puissances de dix. Il en est de même des sels des terres rares. Le calcul du temps de relaxation spin-réseau effectué par S. A. ALTSCHULER [19] pour le nitrate hexahydraté de Ce^{+++} a donné à la température ambiante un ρ_L de l'ordre de 10^{-10} sec. Jusqu'à présent, il a été impossible, en effet, de mettre en évidence la relaxation paramagnétique dans des champs parallèles, à des températures supérieures à celles de l'hélium liquide aussi bien pour l'alun titano-césique que pour les sels de terres rares. Toutefois, cette mise en évidence a été possible pour les sels de gadolinium trivalent, dont l'ion ne possède pas de moment orbital et, du point de vue magnétique, se trouve être l'analogue plutôt de l'ion Fe^{+++} que des ions d'autres terres rares.

On peut enfreindre la condition $\rho_L \gg \rho_S$ pour n'importe quel ion paramagnétique en prenant comme objet de recherche une solution solide suffisamment diluée du sel de cet ion dans un milieu diamagnétique convenable. A l'aide d'une telle « dilution magnétique », on peut rendre la distance moyenne entre les ions paramagnétiques si considérable que leurs interactions deviendront très faibles et le temps de relaxation spin-spin s'allongera notablement.

Tels sont, en bref, les résultats obtenus dans le domaine de la relaxation paramagnétique dans les champs parallèles.

3. La théorie de la résonance paramagnétique.

J. I. FRENKEL [21] avait proposé la première théorie fondée sur la mécanique quantique qui ait décrit la forme de la courbe d'absorption par résonance paramagnétique et celle de la courbe correspondante de dispersion de la susceptibilité. FRENKEL considérait un paramagnétique comme un système de spins libres dont le couplage avec les vibrations du réseau se réduisait du point de vue formel à des forces de frottement. Le champ magnétique variable dans lequel se trouve le paramagnétique est considéré comme une perturbation superposée au champ statique fondamental H, déterminant les états stationnaires non perturbés de l'ion paramagnétique. En partant de la formule générale de la dispersion et en tenant compte de la force de frottement, FRENKEL avait obtenu des expressions simples pour les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité complexe.

Les expériences ultérieures ont cependant montré l'insuffisance de cette interprétation quelque peu formelle de la résonance paramagnétique. En 1947, S. A. ALTSCHULER, E. K. ZAVOÏSKI et l'auteur [22] ont confronté les résultats des mesures effectuées par divers auteurs dans la gamme de fréquences de 5.10^7 à $3,5.10^9$ Hz. L'analyse de ces résultats a permis de conclure que la forme de la courbe de résonance doit dépendre non pas tant de l'interaction spin-réseau que du champ magnétique interne H_i, dont les composantes prenant toutes les valeurs possibles, exalteront ou affaibliront, avec des probabilités égales, le champ extérieur H, tout en élargissant symétriquement la courbe de résonance $\chi'' = \chi''(H)$. Il s'ensuit que la position du maximum d'absorption ne dépend pas de la largeur de la courbe, celle-ci étant fonction de la valeur moyenne du champ magnétique interne. Partant de là, ces auteurs ont proposé une formule d'absorption qui a été précisée ensuite par ALTSCHULER. Outre le rôle des couplages magnétiques dipolaires, ce travail avait encore indiqué l'importance notable d'autres facteurs, à savoir des interactions d'échange entre les ions du paramagnétique et des interactions électriques de ces ions avec les particules environnantes. Le caractère et l'intensité de toutes ces interactions peuvent varier considérablement selon les cas, en fonction de l'état fondamental des ions paramagnétiques, des distances qui les séparent ainsi que de la symétrie et de l'intensité des champs électriques internes qui agissent sur eux. Au cours de la même année 1947, le rôle des interactions d'échange avait été souligné par GORTER et VAN VLECK [23] ; ce dernier [24], en 1948, fit le calcul détaillé de l'influence exercée par les forces d'échange sur la forme de la courbe d'absorption. VAN VLECK, PENNEY et SCHLAPP et PENNEY [25] avaient dès 1932 attiré l'attention sur l'influence notable des champs électriques des cristaux sur le spectre énergétique des ions paramagnétiques. KITTEL et LUTTINGER [26] furent les premiers à calculer des cas types, où les dédoublements provoqués par les champs électriques des cristaux sont de l'ordre de grandeur des fréquences radioélectriques. Du point de vue expérimental, c'est en 1947 que la structure fine des raies d'absorption a été découverte dans les aluns par BAGGULEY et GRIFFITHS [27], ainsi que par WEISS et collab. [28].

Enfin, outre les types d'interaction cités, la forme des courbes de résonance paramagnétique peut être influencée par le spin du noyau atomique de l'ion paramagnétique. Cette influence a été découverte en 1948 dans les solutions solides de sels de cuivre et de manganèse par S. A. ALTSCHULER, S. G. SALIKHOV et l'auteur [29] et, en 1949, dans les solutions solides des sels de cuivre par PENROSE [30]. Cet effet donne naissance à la structure hyperfine des raies d'absorption de résonance paramagnétique. De vastes recherches expérimentales sur la structure hyperfine sont effectuées par BLEANEY et son groupe à Oxford. La

théorie du dédoublement hyperfin a été étudiée en détail par ABRAGAM et PRICE ([31]).

Ainsi, en examinant la résonance paramagnétique, il faut tenir compte non seulement de l'action du champ magnétique extérieur, mais aussi des facteurs suivants :

1) agitation thermique des particules du paramagnétique ;

2) couplages magnétiques dipolaires ;

3) interactions d'échange ;

4) champs électriques du cristal ;

5) spin du noyau atomique.

Il est très compliqué de tenir compte d'une manière quantitative de ces facteurs qui définissent la forme des courbes de résonance paramagnétique, étant donné que toutes ces interactions agissent en général non isolément, mais en combinaison les unes avec les autres. Chacune implique des variations d'énergie des ions paramagnétiques souvent comparables à l'énergie du photon absorbé du champ de fréquence radioélectrique.

La théorie de la résonance paramagnétique peut être abordée de deux façons. La première revient à considérer l'ensemble de tous les ions magnétiques du cristal comme un système quantique unique qu'on étudiera, en première approximation, en faisant abstraction des vibrations du réseau. La deuxième consiste à considérer l'ion magnétique individuel et à calculer son interaction avec les autres particules paramagnétiques et diamagnétiques du cristal par la méthode des perturbations.

Examinons d'abord la première méthode. L'analyse détaillée du spectre énergétique de l'ensemble du « système de spins » est évidemment impossible, vu le nombre énorme de ses degrés de liberté. Cependant, à partir des propriétés invariantes des sommes diagonales, on peut calculer les moments des courbes d'absorption. Cette méthode a été proposée par WALLER ([14]) et développée par BROER ([18]), VAN VLECK ([24]) et d'autres. Son principal avantage réside dans la possibilité de tenir compte avec une grande précision des interactions magnétiques et d'échange dans le paramagnétique.

VAN VLECK part de l'examen de l'hamiltonien composé de trois termes :

$$\mathcal{H} = g \beta H \sum S_{zj} + \sum_{k>j} \mathcal{A}_{jk} \vec{S}_j \vec{S}_k + g^2 \beta^2 \sum \left[\left(r_{jk}^{-3} \vec{S}_j \vec{S}_k \right) - 3 r_{jk}^{-5} \left(\vec{r}_{jk} \vec{S}_j \right) \left(\vec{r}_{jk} \vec{S}_k \right) \right] \quad (5)$$

Le premier terme de l'hamiltonien représente l'interaction des spins avec le champ magnétique extérieur H, le deuxième l'interaction d'échange et le troisième l'interaction magnétique dipolaire des spins. L'énergie d'échange est exprimée ici sous la forme du produit scalaire des spins, ce qui n'est justifié que si les atomes se trouvent à l'état S. On voit qu'il n'est pas tenu compte de l'influence du champ électrique ; on suppose, en outre, que l'énergie des spins dans le champ magnétique extérieur est supérieure à l'énergie de leur interaction.

Partant de cet hamiltonien, VAN VLECK a calculé les second et quatrième moments qui définissent la forme et la largeur de la raie d'absorption. La raie d'absorption relative à la transition $\Delta M = 1$, doit être symétrique par rapport au centre qui correspond à la fréquence de LARMOR. En appliquant la méthode des sommes diagonales au cas d'un paramagnétique à réseau cubique simple, VAN VLECK obtint l'expression suivante pour le second moment de la raie d'absorption :

$$< \Delta \nu^2 >_{moyen} = 12{,}3\, g^4 \beta^4 h^{-2} d^{-6} S(S+1) \left[(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4) - 0{,}187 \right] \quad (6)$$

Dans cette expression, λ_1, λ_2, λ_3 sont les cosinus directeurs du champ appliqué H, relativement aux axes principaux du cube et d la distance minimum entre deux ions magnétiques voisins.

Pour une poudre cristalline et en prenant la moyenne sur la sphère, on obtient :

$$< \Delta \nu^2 >_{moyen} = 5\, g^4 \beta^4 h^{-2} d^{-6} S(S+1) \quad (7)$$

Nous voyons ainsi que le second moment de la raie d'absorption ne dépend pas des forces d'échange alors que l'expression du quatrième moment, établie également par VAN VLECK comprend la valeur de l'intégrale d'échange A. En choisissant une valeur convenable de A, on arrive à expliquer le rétrécissement observé des courbes de résonance par rapport à la largeur calculée dans l'hypothèse des interactions magnétiques dipolaires seules. Il se trouve que l'action des forces d'échange rend plus aiguë la courbe d'absorption au voisinage du maximum, tout en étalant ses parties extérieures. La demi-largeur de la courbe peut, de ce fait, diminuer très sensiblement.

Poursuivant les recherches de VAN VLECK, A. WRIGHT ([32]) a calculé, par la même méthode, des moments d'absorption paramagnétiques dans les sels de cuivre, avec un champ oscillant de basse fréquence. Il a obtenu un bon accord avec les données expérimentales. C'est ainsi notamment que WRIGHT prévoit un rapport de 3 pour les demi-largeurs des courbes d'absorption dans $CuSO_4 . 5H_2O$ et dans $CuCl_2 . 2H_2O$, valeur assez voisine de la valeur expérimnetale de 2,5 trouvée par SALIKHOV et l'auteur ([33]) pour une fréquence de $2{,}07.10^8$ Hz.

Outre les paramagnétiques contenant des ions magnétiques de même espèce, Van Vleck a considéré dans son travail le cas d'un paramagnétique complexe contenant des ions de deux espèces à facteurs g différents. S. A. Altschuler et M. G. Odintsov [34] ont examiné un autre cas : celui où les ions de deux espèces avaient des facteurs g identiques, mais des spins différents.

La théorie du rétrécissement des raies de résonance par les forces d'échange a été confirmée par G. Y. Glébychev [35] (Université de Kazan), qui a calculé le sixième moment de la courbe d'absorption.

L'étude des raies de résonance paramagnétique par la méthode des moments suppose que le système de spins constitue un tout unique. On conçoit que cette méthode n'est pas applicable aux cas où l'interaction spin-réseau est plus intense que l'interaction spin-spin. Comme nous l'avons déjà indiqué, nous rencontrons de tels cas en étudiant des sels de terres rares, ainsi que certains composés de la série du fer et des solutions magnétiquement diluées. Ceci justifie la tentative d'Altschuler [89] d'établir les formules de susceptibilité complexe en partant d'un ion magnétique individuel.

Comme point de départ, Altschuler adopte la formule de la susceptibilité complexe établie pour les gaz par Van Vleck, Weisskopf et Fröhlich [88].

On peut diviser les niveaux d'énergie des ions paramagnétiques en groupes séparés, dont les intervalles dépassent notablement le quantum du champ radioélectrique $h\nu$. Ces intervalles sont notamment créés par les champs électriques du cristal. Les sous-niveaux à l'intérieur de chaque groupe sont comparables ou inférieurs à $h\nu$; ils sont créés par le champ magnétique statique extérieur H, par les champs magnétiques des ions environnants, les forces d'échange, etc. Conformément à une telle séparation de sous-niveaux, la susceptibilité statique peut être représentée comme la somme d'une partie passive et d'une partie effective :

$$\chi_0 = \chi_{0_{eff}} + \chi_{0_{pass}}$$

La partie passive de la susceptibilité contient des termes qui relient les sous-niveaux de divers groupes et par conséquent n'intervient pas dans l'effet de la résonance paramagnétique.

En admettant la distribution gaussienne des champs magnétiques internes H_i, Altschuler a obtenu pour les grandes valeurs du temps de relaxation spin-réseau les expressions suivantes de la partie réelle et de la partie imaginaire de la susceptibilité complexe :

$$\chi' = \chi_0 \left\{ 1 + 3/2 \frac{\nu}{\nu_i^2} \left[(\nu_0 - \nu)\, e^{-3/2 \left(\frac{(\nu_0 - \nu)}{\nu_i} \right)^2} - (\nu_0 + \nu)\, e^{-3/2 \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_i} \right)^2} \right] \right\}$$

$$\chi'' = \chi_0 \sqrt{\frac{3\pi}{8}}\, \frac{\nu}{\nu_i} \left[e^{-3/2 \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_i} \right)^2} + e^{-3/2 \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_i} \right)^2} \right] \qquad (8)$$

Cette formule est applicable aux corps donnant un seul pic d'absorption de résonance ($\chi_{pass} = 0$). Dans cette formule, $\nu_i = a\, H_{iz}$, H_{iz} étant la composante du champ magnétique intérieur H_i suivant la direction du champ extérieur H. Aux hautes fréquences du champ oscillant, ν la partie non résonantielle de la susceptibilité complexe, devient extrêmement faible. Aux basses fréquences, les deux parties ont des valeurs voisines, fait pouvant entraîner l'aplatissement du maximum de résonance.

Les formules d'Altschuler s'accordent d'une manière satisfaisante avec les mesures absolues du coefficient d'absorption χ'' effectuées par Cummerow, Halliday et Moore [36] sur plusieurs sels de Mn et de Cu à la fréquence de 10^{10} Hz, ainsi qu'avec les mesures absolues de A. I. Rivkind à la fréquence de 10^7 Hz [37]. Il va de soi qu'on ne peut s'attendre à un accord rigoureux que dans les cas où les forces d'échange n'exercent pas une influence trop forte sur la forme de la courbe et lorsque la partie « passive » de la susceptibilité est suffisamment faible.

Altschuler a obtenu également une formule de susceptibilité complexe pour le cas d'une forte interaction spin-réseau. Dans le cas particulier où la courbe d'absorption comporte un seul pic de résonance, cette formule s'écrit de la manière suivante :

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \left[\frac{1 - (\nu - \nu_0)\nu_0\, \rho^2}{1 + (\nu - \nu_0)^2\, \rho^2} + \frac{1 + (\nu + \nu_0)\nu_0\, \rho^2}{1 + (\nu + \nu^0)^2\, \rho^2} \right]$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \left[\frac{\nu\, \rho}{1 + (\nu - \nu_0)^2 \rho^2} + \frac{\nu\, \rho}{1 + (\nu + \nu_0)^2 \rho^2} \right] \qquad (9)$$

Aux hautes fréquences ($\nu \gg 1/\rho$), le maximum d'absorption doit obéir à la condition habituelle : $\nu = \nu_0$. Toutefois, dans les corps auxquels on peut appliquer les formules (9) et (9 a), le couplage spin-réseau est plus fort que l'interaction spin-spin (pour les paramagnétiques non dilués) et, par conséquent, le temps de relaxation ρ doit être inférieur à 10^{-9} sec. Il en résulte qu'avec les fréquences du champ

variable utilisées actuellement, on aura le plus souvent une superposition des maxima d'absorption, tandis que la largeur des pointes de résonance va dépendre de la fréquence ν. En outre, le cas des temps de relaxation spin-réseau courts doit être caractérisé par une forte dépendance de la forme de la courbe de résonance à l'égard de la température, ce que l'on observe effectivement.

La difficulté rencontrée pour obtenir des formules reproduisant exactement la relation entre la susceptibilité complexe et le champ magnétique extérieur, rend intéressant l'établissement de relations générales concernant la forme des courbes de la résonance paramagnétique. De telles relations entre les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité en fonction de la fréquence ont été obtenues par KRAMERS ([38]).

Etant donné que dans les expériences sur la résonance magnétique électronique on mesure la relation entre la susceptibilité complexe et l'intensité du champ statique H et non avec la fréquence ν, ALTSCHULER a modifié la formule de KRAMERS en utilisant à cet effet les notions sur les parties effective et passive de la susceptibilité.

Les mesures de $\chi'(H)$ et de $\chi''(H)$ effectuées par I. M. ROMANOV ([39]) à des fréquences de l'ordre de 10^8 Hz sur plusieurs sels des éléments du groupe de fer se sont révélées en bon accord avec les formules d'ALTSCHULER. On a trouvé de même un bon accord entre ces formules et les mesures de $\chi'(H)$ et de $\chi''(H)$ effectuées à des fréquences de $\sim 10^{10}$ Hz par S. G. SALIKHOV, Y. Y. CHAMONINE et l'auteur ([40]) (voir fig. 2). A condition que toute la susceptibilité statique du paramagnétique participe à l'effet de résonance ($\chi_{0\,pass} = 0$), on obtient facilement à partir des formules d'ALTSCHULER la relation empirique approchée entre la largeur de la courbe δ et son intensité, établie par S. G. SALIKHOV et l'auteur ([33]) :

$$\frac{\chi''_{max.}}{\chi_0} = \text{Const.} \tag{10}$$

Il en est de même de l'expression analogue de la surface S de la courbe d'absorption par résonance, obtenue par CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE ([36]) :

$$S = \frac{\pi}{2} H_{max} \chi_0,$$

Les tentatives d'interprétation théoriques des courbes de résonance paramagnétique que nous avons considérées jusqu'ici se rapportent essentiellement aux cas où les raies d'absorption ne présentent pas de structure fine ou hyperfine.

En se basant sur les travaux de VAN VLECK et de PENNEY et SCHLAPP ([25]), KITTEL et LUTTINGER ([26]) ont discuté la possibilité d'utiliser la spectroscopie en radiofréquence pour déterminer les niveaux énergétiques de l'ion paramagnétique dus à l'effet du champ électrique du cristal.

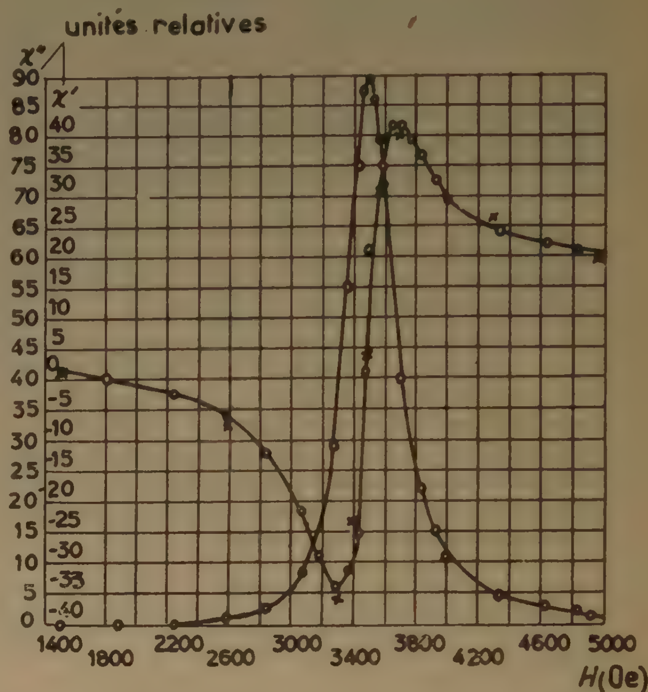


Fig. 2. — Absorption par résonance paramagnétique du $MnSO_4$; $\nu = 9{,}62 \cdot 10^9$ Hz ; T = 293° K.

En règle générale, le dédoublement provoqué par les champs intracristallins est de l'ordre de quelques centaines ou quelques milliers de cm^{-1}. Parfois, cependant, ce dédoublement est inférieur à 1 cm^{-1} et dans ce cas, même en l'absence de champ statique, on peut observer des transitions magnétiques dipolaires provoquées par un champ de fréquence radioélectrique. On peut montrer que les transitions électriques dipolaires entre les sous-niveaux considérés sont interdites, tandis que les transitions électriques quadripolaires sont beaucoup moins probables.

D'après KITTEL et LUTTINGER, un dédoublement de l'ordre de grandeur des fréquences radioélectriques serait possible dans les circonstances suivantes :

a) l'état fondamental de l'ion libre est l'état S ; dans ce cas, le champ cristallin agissant sur le couplage « spin-orbite » des électrons provoque un faible dédoublement du niveau énergétique fondamental ;

b) le champ cristallin comporte une composante principale à symétrie élevée et une composante plus faible à symétrie plus basse. Dans ce cas, le champ de faible intensité supprimera la dégénérescence maintenue dans le champ principal et il s'ensuivra un dédoublement de faible importance du niveau énergétique fondamental.

Le dédoublement du type *a)* a été trouvé, par exemple, dans les sels du gadolinium trivalent (état fondamental $^8S_{7/2}$) et dans les sels du magnésium bivalent et du fer trivalent (état fondamental $^6S_{5/2}$). Le dédoublement du type *b)* a lieu, notamment, dans les aluns chromo-potassiques $(SO_4)_2KCr\ 12\ H_2O$. Dans ce cas, un champ trigonal de faible intensité se superpose au champ prédominant de symétrie cubique.

L'étude théorique détaillée de la structure fine et hyperfine des raies d'absorption de résonance paramagnétique a été faite par Bleaney [41] et surtout par Abragam et Price [42], à Oxford. Ces auteurs ont considéré le cas des champs de grande intensité, étant donné que dans les expériences faites avec des ondes centimétriques, les maxima de résonance correspondent aux champs H de l'ordre de plusieurs milliers d'œrstedts, de sorte que l'interaction du moment magnétique de l'enveloppe électronique avec le champ extérieur est supérieure à son interaction avec le noyau.

La naissance d'une structure hyperfine peut être représentée par l'image physique suivante. Le moment magnétique de l'électron crée un champ magnétique de l'ordre de plusieurs centaines de milliers d'œrstedts qui agit sur le noyau. Ce champ lève la dégénérescence des niveaux de spin du noyau I, si bien que chacune parmi les 2I + 1 orientations du spin nucléaire sera dotée d'une énergie différente. En général, l'influence du champ magnétique extérieur sur le noyau peut être négligée.

L'hamiltonien complet du système peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{V} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \beta H\,(L + 2\,S) + \mathcal{H}_N \quad (12)$$

où $\mathcal{H}_F$ est l'hamiltonien de l'ion libre, $\mathcal{V}$ l'énergie de l'ion dans le champ électrique du réseau, $\mathcal{H}_{LS}$ l'énergie d'interaction spin-orbite, $\mathcal{H}_{SS}$ l'énergie d'interaction spin-spin à l'intérieur de l'atome donné, $\beta H(L + 2\,S)$ l'énergie d'interaction de l'ion avec le champ extérieur, $\mathcal{H}_N$ l'énergie d'interaction spin-noyau. Les ordres de grandeur des séparations des niveaux dues aux différents termes de l'hamiltonien sont :

$\mathcal{H}_F \approx 10^5\ cm^{-1}$, $\mathcal{V} \approx 10^4\ cm^{-1}$, $\mathcal{H}_{LS} \approx 10^2\ cm^{-1}$,

$\mathcal{H}_{SS} \approx 1\ cm^{-1}$ $\beta\ H(L + 2\ S) \approx 1\ cm^{-1}$, $\mathcal{H}_N \approx 10^{-2} cm^{-1}$.

Etant donné que seuls nous intéressent le niveau fondamental ainsi que les niveaux qui n'en sont tout au plus éloignés que de quelques centaines de cm^{-1}, nous pourrons trouver les valeurs propres de l'hamiltonien par la méthode des perturbations en prenant comme niveau fondamental le niveau inférieur $W_F + \mathcal{V}$ et en considérant tous les autres termes comme des perturbations.

Ces calculs permettent en principe d'analyser complètement la structure observée des raies de résonance paramagnétique.

En l'absence de moment quadripolaire nucléaire, les niveaux de structure hyperfine seront rigoureusement équidistants. Lorsque ce moment existe par contre, l'équidistance disparaît. En outre, par suite du couplage du moment quadripolaire nucléaire avec le champ électrique des électrons, le champ magnétique oscillant extérieur changera l'orientation du spin nucléaire et il y aura des transitions $\Delta M = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 1$, où M et m sont respectivement les nombres quantiques magnétiques de l'enveloppe électronique et du noyau.

Le manque de données précises sur $\mathcal{V}$ et de plusieurs autres grandeurs ne permet pas de prédire quantitativement l'aspect complet du spectre. Cependant, utilisant les données expérimentales, on arrive à déterminer les constantes qui entrent dans l'expression concrète de l'hamiltonien et notamment les constantes des structures fine et hyperfine.

L'élaboration de la théorie des structures fine et hyperfine des raies de résonance paramagnétique doit être considérée comme l'un des succès les plus importants acquis par la radiospectroscopie magnétique. L'étude de la structure hyperfine permet notamment de déterminer les spins des noyaux atomiques.

4. Quelques résultats expérimentaux.

Le succès du travail expérimental de Zavoïski s'explique par deux circonstances : utilisation de fréquences relativement élevées du champ électromagnétique variable et application d'une méthode de mesure radioélectrique à l'évaluation de l'énergie absorbée par le paramagnétique (au lieu de la méthode calorimétrique utilisée antérieurement). Zavoïski utilisa le fait que le courant de grille d'un générateur varie linéairement avec la composante active du courant de plaque à condition que ces variations ne constituent qu'une fraction suffisamment faible de sa puissance. Etant donné que la puissance absorbée par le paramagnétique reste inférieure à 10^{-6} watts et que la puissance du générateur est de l'ordre de 1 watt, cette condition reste toujours remplie. Les variations du courant de grille,

dues à l'absorption paramagnétique sont enregistrées par un galvanomètre à l'aide d'un montage à compensation approprié. Cette méthode quelque peu modifiée, est utilisée encore aujourd'hui pour des mesures à des fréquences de 10^7 à 10^8 Hz. L'un des montages possibles est représenté sur la figure 3.

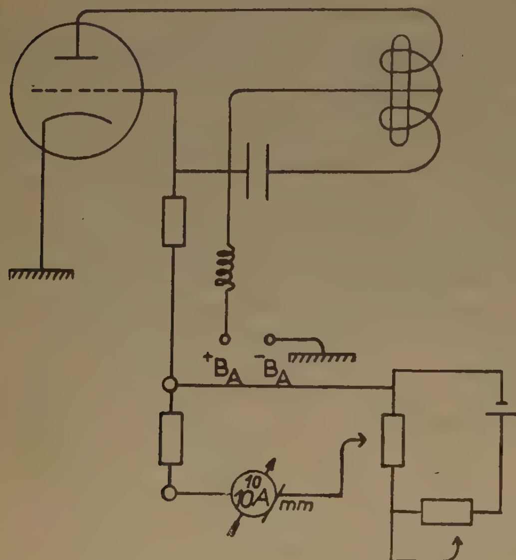


Fig. 3. — Schéma de la partie radioélectrique de l'installation de Zavoïsky.

C'est encore Zavoïski qui utilisa pour la première fois dans ses mesures la modulation du champ magnétique statique par un champ magnétique de basse fréquence (par exemple de 50 Hz) avec amplification ultérieure du signal en courant alternatif.

Les premières expériences de Zavoïski, qui ont permis d'établir l'existence de l'absorption par résonance paramagnétique, ont été effectuées à des fréquences de 10^7 à 10^8 Hz. Dans ces expériences, parallèlement au champ statique dont l'intensité pouvait varier de 0 jusqu'à environ 1.000 œrstedts, on avait appliqué un champ oscillant de 50 Hz de grande amplitude (de l'ordre de plusieurs centaines d'œrstedts). Cette méthode permit à Zavoïski d'obtenir sur un oscillographe les courbes complètes d'absorption par résonance.

La modulation par un champ de basse fréquence et de *faible amplitude*, utilisée pour la première fois également par Zavoïski, donne évidemment non pas l'absorption proprement dite, mais sa dérivée suivant l'intensité du champ statique. La modulation du champ permet, grâce à la grande facilité d'amplification du signal, d'augmenter très notablement la sensibilité de l'appareil — circonstance particulièrement importante pour l'étude des effets de faible intensité. Le développement de la technique des ondes centimétriques a ouvert de vastes possibilités expérimentales à l'étude de l'absorption par résonance paramagnétique dans le domaine des micro-ondes. A l'heure actuelle, on emploie pour ces mesures trois types de procédés que, faute de place, nous ne pouvons discuter en détail :

1) la détermination du coefficient de qualité d'une cavité résonnante chargé d'un sel paramagnétique, par la mesure de la puissance transmise ([36], [46], [47], [48]) ;

2) la détermination du coefficient de qualité d'une cavité résonnante chargée, par la mesure de la puissance réfléchie ([49], [50], [51], [52]) ;

3) mesure sur des ondes stationnaires dans des guides d'ondes ([53], [54], [55], [56], [11]).

Le dispositif le plus sensible est probablement constitué par l'une des variantes du premier type, proposée récemment par les chercheurs anglais ([48]). Toutefois, jusqu'ici, les méthodes du deuxième type sont les plus répandues.

Les méthodes du troisième type, un peu moins sensibles que les précédentes, permettent cependant de calculer avec une assez grande précision la relation entre χ'' et χ' d'une part et les caractéristiques radioélectriques mesurées, d'autre part.

Dans les études des faibles effets de la résonance paramagnétique, les mesures font généralement appel à la modulation du champ magnétique statique.

Il faut remarquer que l'étude des bases théoriques des méthodes de mesure est encore insuffisante, ce qui conduit fréquemment à des erreurs dans les déterminations de la forme des courbes d'absorption. Il n'y a que peu de travaux, jusqu'à présent, sur la dispersion de la susceptibilité ([39], [40], [46], [57], [58]). Il n'existe aucun travail sur la relation entre la constante diélectrique des corps et le champ magnétique (on sait que dans le cas général, ε est un tenseur asymétrique de second ordre et ses éléments non diagonaux peuvent dépendre de H).

Examinons maintenant quelques résultats expérimentaux.

L'étude de la résonance paramagnétique avait commencé sur les poudres cristallines de sels des éléments de transition appartenant à la quatrième période. Zavoïski avait effectué ses premières mesures sur $CrCl_3$, $CuCl_2.2\,H_2O$, $MnSO_4$ et d'autres sels de ces trois éléments. Des corps analogues ont été étudiés par Cummerow, Halliday et Moore ([36]) en 1946. Après la découverte de la structure fine des raies de résonance paramagnétique, on a com-

mencé à utiliser largement les monocristaux. Pour la résolution de la structure fine et hyperfine parallèlement aux sels purs, on utilise de plus en plus fréquemment les solutions solides de sels paramagnétiques dans des diamagnétiques isomorphes correspondants. Le nombre de corps haloïdes, dans lesquels on a réussi à découvrir la résonance paramagnétique, est extrêmement élevé.

Les résultats généraux d'études sur les sels paramagnétiques solides peuvent être résumés de la manière suivante :

1) Pour la plupart des sels (à condition qu'ils ne soient pas trop dilués au point de vue magnétique), on observe un rétrécissement notable des raies d'absorption dû à des phénomènes d'échange.

2) La largeur de la raie augmente généralement, dans une certaine mesure, avec la fréquence du champ oscillant. Dans la plupart des cas, cet élargissement est dû à une structure fine non résolue de la raie.

3) La largeur de la raie est pratiquement indépendante de la température (dans la mesure où elle est déterminée par les interactions magnétiques et non par l'interaction spin-réseau, comme c'est le cas pour les sels des terres rares).

4) Dans les cas les plus simples, la surface limitée par les courbes d'absorption est proportionnelle à la susceptibilité statique du corps.

5) L'étude des monocristaux de plusieurs sels (surtout des sels « dilués » par un sel diamagnétique isomorphe) a mis en évidence sur la courbe d'absorption, au lieu d'un seul maximum, tout un groupe de pics (maxima aigus) de résonance ; on explique ces pics comme le résultat de l'action des champs électriques intracristallins (structure fine de la raie d'absorption par résonance paramagnétique) et du spin nucléaire de l'ion paramagnétique (structure hyperfine). A titre d'exemple de structure fine, nous citerons ici (fig. 4) les résultats obtenus pour le nitrate hexahydraté du gadolinium par N. S. Garifianov [59].

6) A température ambiante, dans certains sels (par exemple dans l'alun titano-césique, dans les combinaisons des terres rares et quelques autres cas), l'effet de l'absorption paramagnétique reste soit extrêmement faible, soit totalement inobservable. Ceci provient presque toujours d'un temps de relaxation spin-réseau très court, ce qui provoque un très fort élargissement de la courbe d'absorption et abaisse par cela même l'intensité de l'effet. Cette faiblesse de l'effet peut encore être expliquée par le fait que la susceptibilité effective du paramagnétique ne constitue parfois qu'une faible fraction de la susceptibilité statique.

Parmi les combinaisons des éléments de transition de la quatrième période, on a étudié jusqu'ici un nombre considérable de sels du titane, du vanadium,

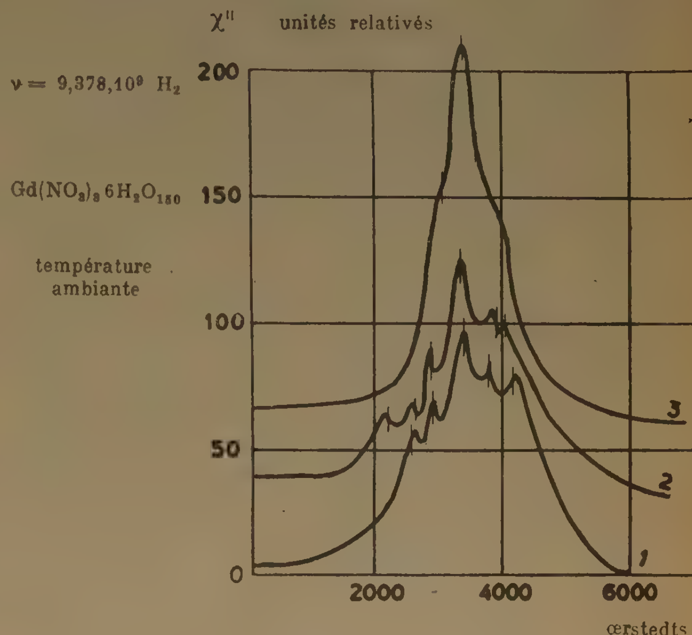


Fig. 4. — Courbes expérimentales : 1) pour l'orientation (001) ; 2) pour l'orientation (111) ; 3) pour l'orientation (110). La courbe 2 est décalée de 30, par rapport à l'origine des ordonnées, la courbe 3 de 60 unités relatives.

du chrome, du manganèse, du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre. Il nous est impossible de donner ici une analyse détaillée des résultats obtenus, et nous allons nous borner au rappel de quelques résultats.

Les recherches les plus détaillées ont porté sur différents aluns chromiques (du sodium, du potassium, du césium, de l'ammonium et de la méthylamine). Des études détaillées d'aluns dans une large gamme de températures sont dues à Bleaney [60], ainsi qu'à Kip, Davis, Jenning, Reitner et Malvano [61]. Leurs résultats ont permis de conclure qu'au champ électrique cubique fondamental du cristal dans les aluns se superpose un champ de faible intensité, de symétrie trigonale. Les aluns du rubidium, du césium et de la méthylamine donnent un spectre normal, correspondant à une résolution trigonale jusqu'aux plus basses températures. Un changement rapide du spectre apparaît pour les

aluns du chrome et du potassium à 160° K et pour les aluns du chrome et de l'ammonium à 80° K. On observe dans ce cas une modification de la structure cristalline.

Plusieurs autres composés de Cr^{+++} permettent également d'observer la structure fine des raies, même dans les cas où l'étude est effectuée sur des poudres ([40]).

On a étudié la structure fine et hyperfine dans les solutions solides de divers composés de Mn^{++}, V^{++}, Co^{++} et Cu^{++} ([60, 63, 64, 45]). Les études de la structure hyperfine ont permis de déterminer les spins nucléaires des isotopes de plusieurs éléments (par exemple de ^{50}V) ; pour les deux isotopes du cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu, on a déterminé également les moments quadripolaires des noyaux ([43]). On a examiné notamment d'une manière très détaillée les sels de TUTTON $[(SO_4)_2M^{II}, M^I_2 \ 6 \ H_2O]$. Il existe également des travaux sur des sulfures de Mn^{++}, les fluosilicates de Mn^{++}, de Cu^{++} et de Ni^{++}, ainsi que sur plusieurs chlorures, sulfates, nitrates, acétates et oxalates des éléments de la quatrième période. D'intéressants résultats furent obtenus par RIVKIND ([65]) pour $VOCl_2$ et $VOSO_4$. Par contre, les éléments de transition de la cinquième période et des périodes suivantes n'ont été que peu étudiés.

La résonance paramagnétique dans les sels des terres rares présente plusieurs particularités importantes. Comme le paramagnétisme des ions des terres rares est dû aux électrons profonds de la couche 4 *f*, les champs électriques des cristaux ne peuvent pas perturber le couplage spin-orbitale. Il s'ensuit donc qu'à l'absorption par résonance participera le moment spin-orbitale résultant. Ceci doit conduire à une structure complexe de la courbe de résonance. En outre, comme nous l'avons indiqué, les temps de relaxation dans les composés des terres rares doivent être très courts. La résonance paramagnétique dans les sels solides des terres rares a été découverte en 1948 par ALTSCHULER, KOURENEV et SALIKHOV ([66, 67]). Ces auteurs ont observé un effet extrêmement faible des fréquences comprises entre 10^8 et 10^9 Hz, à 300° K et à 90° K dans plusieurs sels de Pr^{+++}, Nd^{+++}, Er^{+++} et Ce^{+++}, ainsi que dans Sm_2O_3. La possibilité d'observer un effet même très faible à la température ambiante provient probablement du fait que toutes les raies de la structure fine se confondent pratiquement dans ce cas en une seule raie. Une étude minutieuse de la structure hyperfine aux basses températures dans les éthylsulfates de plusieurs terres rares dilués au point de vue magnétique, a été effectuée, comme nous l'avons déjà indiqué, par BLEANEY et son groupe ([43]). Ces auteurs ont déterminé les spins nucléaires de plusieurs isotopes des terres rares (^{143}Nd, ^{145}Nd, ^{167}Er, ^{147}Sm, ^{149}Sm, etc.). Un effet intense à la température ambiante a été découvert par N. S. GARIFIANOV ([11]) dans l'oxyde du néodyme Nd_2O_3. Le maximum d'absorption correspond au facteur effectif $g = 3{,}2$. Ce cas qui témoigne d'un temps de relaxation spin-réseau extraordinairement long pour les composés des terres rares, tient probablement au caractère spécial des interactions d'échange dans ce corps.

Une place particulière parmi les ions des terres rares revient au Gd^{+++} puisqu'il se trouve dans l'état $S_{7/2}$. Les temps de relaxation réticulaires dans les sels de Gd^{+++} doivent donc être comparables aux temps de relaxation des sels de Mn^{++}. Dans un monocristal magnétiquement dilué de nitrate de gadolinium, GARIFIANOV ([59]) a étudié à la fréquence $\sim 10^{10}$ Hz et à la température ambiante la structure fine de la raie d'absorption paramagnétique. L'éthylsulfate du gadolinium a été étudié par BLEANEY et collaborateurs ([68]).

Examinons maintenant la résonance paramagnétique dans les solutions liquides. L'absorption paramagnétique dans les solutions de sels de Mn^{++} aux fréquences de l'ordre de 10^7 Hz dans des champs statiques H perpendiculaires ou parallèles, a été découverte par ZAVOÏSKI ([69, 70]). En 1947-48, l'auteur de la présente communication avait réussi à observer des pics (maxima aigus) de résonance sur les courbes d'absorption dans les solutions aqueuses de sels de Mn^{++} et de Cu^{++} et de plusieurs terres rares (fréquences de l'ordre de 10^8 Hz) ([71]). En 1949, HALLIDAY et WHEATLEY ([72]) publièrent une communication sur le phénomène de résonance dans les solutions de sels de Mn^{++} à la fréquence de $\sim 10^{10}$ Hz. Deux mémoires postérieurs précisèrent leurs résultats ([62, 73]).

L'étude de la résonance paramagnétique dans les solutions liquides se heurte à une difficulté spécifique provenant de la conductibilité électrique de la solution et de la faible pénétration du champ haute fréquence qui en résulte. On peut éliminer ou affaiblir sensiblement l'influence de ce facteur en utilisant des fréquences relativement basses et en employant des cuvettes capillaires pour les échantillons. Les expériences que nous avons effectuées dans ces conditions, à la fréquence $\sim 10^8$ Hz, ont montré ([71, 74]) qu'une absorption intense par résonance paramagnétique a lieu dans les solutions aqueuses des sels de Mn^{++} ; un effet plus faible, mais facilement observable malgré tout, a lieu dans les solutions des sels de Cu^{++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, V^{++} et d'autres ions de la quatrième période. Une absorption par résonance extrêmement faible a été découverte dans les solutions de 0,3 à 0,03 mole/litre de Ce^{+++} et Er^{+++}. Ce dernier résultat est intéressant car la position des pics de résonance trouvés s'est révélée proche

de celle correspondant au facteur g des ions libres Ce^{+++} et Er^{+++} ($g \approx 0{,}9$ pour Ce^{+++} et $g \approx 1{,}14$ pour Er^{+++}). Cela montre que dans le cas de concentrations moyennes, une fraction importante d'ions de terres rares en solution aqueuse se trouve placée dans des champs électriques locaux de symétrie sphérique. Il ne faut pas, cependant, étendre ce résultat sans restriction aux solutions de n'importe quels ions. Ainsi, dans les solutions de sels de Fe^{+++}, on n'a pu découvrir, à aucun degré de dilution, le pic de résonance correspondant à $g = 2$. Ce fait tient à une forte hydrolyse excluant la formation d'un champ électrique à symétrie sphérique autour de l'ion Fe^{+++}.

Des résultats intéressants ont été obtenus par notre groupe de Kazan dans l'étude des solutions de sels de Mn^{++}. A la fréquence $\sim 2.10^8$ Hz, les solutions concentrées de Mn^{++} donnent ([29], [71]) une large courbe à maximum peu net correspondant à $g \approx 2$. Au fur et à mesure que la dilution croît, ce maximum s'affaiblit et il apparaît un pic de résonance correspondant à $g = 1$. A des dilutions encore plus élevées, seul ce dernier pic subsiste. Ce déplacement du maximum ne peut pas être attribué à l'influence des champs électriques locaux qui, dans le cas de solutions suffisamment diluées de sels de Mn^{++}, présentent probablement une symétrie sphérique. Cependant, l'effet de déplacement s'explique facilement si l'on tient compte de l'influence du spin nucléaire de ^{55}Mn égal à 5/2, tout comme le spin de l'enveloppe électronique de l'ion Mn^{++}. L'étude des solutions suffisamment diluées aux basses fréquences ($\sim 10^8$ Hz) correspond au cas de champs faibles. Le facteur g_F du spin résultant F du noyau et de l'enveloppe électronique doit être égal à :

$$g_F = g_e \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \tag{13}$$

Etant donné que dans le cas de Mn^{++} $J = I = 5/2$, nous devons observer un seul pic de résonance correspondant à $g_F = \frac{1}{2} g_e = 1$, ce qui est conforme à l'expérience.

La largeur de la courbe d'absorption dans les solutions de sels de Mn^{++} a été mesurée par A. I. Rivkind ([75]) à la fréquence de 10^7 Hz. Cette largeur a été trouvée proportionnelle à la racine carrée de la concentration en ions Mn^{++}. Ce résultat est conforme aux prévisions, si l'on admet que dans ces conditions la largeur de la courbe est déterminée par les interactions magnétiques et que les ions Mn^{++} en solution sont distribués d'une manière totalement arbitraire. Pour les concentrations inférieures à 0,4 mole/litre, le rétrécissement des courbes se ralentit et aux concentrations inférieures à 0,05 mole/litre, leur largeur devient pratiquement constante (~ 2.15 Oe). Il est évident que dans ce cas la largeur est déterminée non plus par l'interaction spin-spin, mais par l'interaction des spins avec l'agitation thermique des particules du liquide.

Aux fréquences de l'ordre de 10^{10} Hz, nous devons avoir affaire au cas de champs de grande intensité. En effet, Tinkham, Weinstein et Kip ([73]) ont découvert dans les solutions de sels de Mn^{++} un maximum de résonance possédant une structure hyperfine, composée de six raies et qui peut être décrit par un hamiltonien correspondant à la symétrie sphérique du champ électrique local :

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{H} \vec{S} + A I S \tag{14}$$

Dans cette formule, g_e est le facteur g de l'électron libre et A la constante de dédoublement hyperfin dont la valeur est égale à $0{,}0089$ cm^{-1}. Les mêmes auteurs ont aussi étudié la relation entre la demi-largeur de la raie d'une part et la concentration des ions magnétiques, la force ionique de la solution et la température, d'autre part.

Les recherches sur l'absorption par résonance paramagnétique dans les métaux se heurtent à des difficultés encore plus considérables que celles dans les solutions liquides de sels, par suite de la très faible pénétration du champ de haute fréquence. Cependant, l'existence de la résonance paramagnétique dans plusieurs métaux a été établie par E. K. Zavoïski dès 1944 ([1]). Quelques métaux à l'état de poudres fines ont été étudiés à la fréquence de $2{,}38.10^8$ Hz par Altschuler, Kourenev et Salikhov ([76]) qui ont ainsi découvert une absorption par résonance dans Ti, V, Cr, Mn, Nb, La, Ce, W.

L'origine de cet effet dans les métaux des groupes de transition doit être principalement attribuée au paramagnétisme des ossatures atomiques, fait notamment confirmé par les écarts notables observés dans plusieurs cas entre le facteur g effectif et la valeur 2.

En 1952, S. G. Salikhov ([77]) a découvert la résonance paramagnétique due aux électrons de conductibilité dans Li, Na, H et a poursuivi l'étude des métaux de transition. Au cours de cette même année, parut la communication de Griswold, Kip et Kittel ([78]) sur la résonance paramagnétique dans le lithium, le sodium et le potassium. Les raies de ces métaux ont des largeurs de 15,80 et 120 Oe. respectivement. Récemment, A. Overhauser ([79]) a calculé les temps de relaxation dont peut dépendre la largeur des courbes de résonance paramagnétique dans les métaux. Il a considéré les processus de relaxation dus à l'interaction des électrons avec les vibrations du réseau, avec les spins nucléaires, avec

d'autres électrons et avec les atomes des impuretés. La poursuite des études théoriques et expérimentales de la résonance paramagnétique dans les métaux présente un très grand intérêt.

Les applications de la radiospectroscopie magnétique à la chimie organique, pour l'étude de radicaux libres et de biradicaux, offrent des perspectives intéressantes. En effet, le critère magnétique est le plus évident et, pourrait-on dire, le plus décisif pour la détection de molécules qui possèdent des électrons non appariés. Cependant, en magnéto-chimie, on utilise jusqu'à présent dans ce but surtout les mesures de la susceptibilité magnétique statique.

La résonance paramagnétique dans les radicaux libres a été découverte, en 1947, par S. G. SALIKHOV et l'auteur [80]. Les fréquences utilisées étaient $\sim 10^8$ Hz. Le radical étudié était le pentaphénylcyclopentadiényle ($C_{35}H_{25}$). La position du pic de résonance correspondait à un facteur g voisin de 2, indiquant que la molécule $C_{35}H_{25}$ se trouvait dans l'état fondamental Σ, en accord avec les mesures de la susceptibilité magnétique. En 1949, HOLDEN, KITTEL, MERRITT, YAGER [81] d'abord, TOWNES, TURKEVITCH et coll. [82] ensuite ont découvert la résonance paramagnétique à des fréquences de l'ordre de 10^{10} Hz dans plusieurs autres radicaux libres.

Dans tous ces corps, la pointe de résonance correspond également à une valeur de facteur g voisine de 2. La courbe de résonance de certains radicaux libres et, notamment, de $(C_6H_5)_2{=}N{-}\dot{N}{-}C_6H_2(NO_2)_3$ se distingue par une très faible largeur. Cela permet d'utiliser les radicaux libres pour étalonner l'intensité des champs magnétiques statiques. Il est souhaitable de développer l'application de la méthode de résonance paramagnétique à l'étude des radicaux libres, car elle offre des avantages sérieux sur les méthodes magnétiques statiques. L'absorption par résonance est un phénomène purement paramagnétique. Aussi, son utilisation permet d'isoler la composante paramagnétique de la susceptibilité, même si les porteurs de paramagnétisme ne constituent qu'une part infime dans la masse totale du corps étudié. L'auteur de la présente communication a tenté d'appliquer la résonance magnétique à l'étude de certains corps organiques globalement diamagnétiques [83]. Il a réussi à observer à la température ambiante une faible résonance paramagnétique, correspondant à un facteur g effectif $= 2$, dans deux systèmes fortement conjugués, à savoir dans le 1,9-bis-(2-furyl) - 5-oxo - 1,3,6,8 - nonatétraène ($C_{17}H_{14}O_3$) et dans le 1,9 - diphényle - 5 oxo - 1,3,6,8 - nonatétraène ($C_{21}H_{18}O$). A la température de 90° K, cette pointe de résonance disparaît. On peut supposer qu'une certaine part, très faible du reste, des molécules se trouve à la température ordinaire à un état d'excitation analogue à celui des radicaux libres. L'auteur n'a pas réussi à observer les états d'excitation de ce type dans l'allocymène : il est naturel de rapprocher ce résultat de la diminution de stabilité des radicaux libres quand le nombre de liaisons doubles dans la molécule diminue.

Outre les classes de corps énumérées, l'absorption par résonance a été observée par BERINGER et CASTLE [84, 85] dans les gaz paramagnétiques O_2 et NO. Les mesures ont été effectuées aux fréquences $\sim 10^{10}$ Hz. Dans le spectre de l'oxyde d'azote, on a trouvé neuf raies, dans le spectre de l'oxygène quarante raies environ. Ces auteurs ont étudié la relation entre la largeur de ces raies et la température ou la pression, ils ont tenté d'interpréter les spectres observés.

La résonance paramagnétique a été découverte, en outre, par HUTCHINSON [86] dans les cristaux de LiF colorés par bombardement avec des neutrons. La résonance observée concorde avec les théories existantes sur l'origine des centres F.

En terminant, il faut noter un autre aspect intéressant des recherches étroitement lié à l'absorption de l'énergie d'un champ électromagnétique oscillant par la résonance paramagnétique. Il s'agit de l'absorption par les paramagnétiques de l'énergie des vibrations acoustiques. La possibilité de l'existence d'un tel phénomène avait été prédite par ZAVOÏSKI et des calculs théoriques ont été faits par ALTSCHULER [87]. L'absorption des ultrasons par les paramagnétiques placés dans un champ magnétique statique doit, en quelque sorte, constituer une résonance paramagnétique inversée. Les mécanismes de transfert de l'énergie des vibrations élastiques du réseau aux particules paramagnétiques seront, évidemment les mêmes que ceux de la relaxation spin-réseau. Mais l'absorption paramagnétique des ondes acoustiques se fera aux dépens des phénomènes du premier ordre, c'est-à-dire par absorption complète des phonons, alors que le transfert de l'énergie des particules magnétiquement excitées par les vibrations du réseau, s'effectuera, jusqu'à la température de l'hélium liquide, par la diffusion combinatoire des phonons.

L'absorption par résonance des ultrasons doit différer par deux points essentiels de l'absorption des ondes électromagnétiques :

1) la probabilité de l'absorption du phonon dépend faiblement de la direction du champ magnétique continu ;

2) la probabilité d'absorption du phonon reste du même ordre pour les transitions entre différents sous-niveaux dont les nombres quantiques magnétiques peuvent différer de plus d'une unité. Il en résulte

que pour les particules dont le spin est supérieur à 1/2, on doit observer plusieurs pics d'absorption de l'ultrason. Il est particulièrement avantageux d'effectuer ces mesures aux fréquences les plus élevées possible, car l'intensité de l'effet doit être proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence de l'ultrason. Il serait particulièrement intéressant d'étudier ce phénomène dans les métaux qui sont d'excellents conducteurs des ultrasons, alors que l'étude par absorption de l'énergie des vibrations électromagnétiques par résonance se complique pour eux considérablement à cause de l'effet de peau.

La revue que nous avons faite est nécessairement assez rapide et incomplète. L'auteur ne s'est pas arrêté notamment à la polarisation rotatoire dans les paramagnétiques. On compte dans ce domaine plusieurs travaux intéressants faits en France et nous espérons entendre sur ce sujet quelques communications dans cette réunion. Cependant, même notre bref examen de la résonance paramagnétique montre l'extension de ce domaine de recherches. Les travaux les plus détaillés et exécutés avec le plus de soin, portent jusqu'ici sur la structure fine et hyperfine des raies d'absorption paramagnétique. Pour ce faire, la détermination de la position précise des divers pics sur la courbe d'absorption est seule nécessaire. En ce qui concerne la détermination détaillée de la forme des différents pics (notamment de leur demi-largeur), la grande majorité des mesures manquent encore de la précision nécessaire. L'application des différentes méthodes de recherche donne fréquemment des résultats qui diffèrent nettement les uns des autres.

Cependant, même dans ce domaine, on enregistre un progrès sensible.

Parmi les voies de recherche esquissées jusqu'à maintenant et en dehors de celles déjà mentionnées sur la structure fine et hyperfine, les plus prometteuses quant à leurs conséquences possibles et les conclusions qu'elles permettent sont, à notre avis, celles qui concernent la résonance paramagnétique dans les métaux, dans les solutions liquides de corps paramagnétiques et dans les radicaux libres. Les recherches exécutées dans ces voies peuvent donner des résultats précieux tant pour la physique que pour la chimie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. K. Zavoïski. — *Thèse* pour le grade de docteur ès sciences. Institut de Physique de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. (1944).

(2) E. K. Zavoïski. — *Journal expérimentalnoï i téorétitcheskoï fiziki (J.E.F.T.)* (Journal de physique expérimentale et théorique) (1946), **16,** 603, en russe.

(3) E. F. Zavoïski. — *J. Phys. U.S.S.R.* (1945), **9,** 211 ; (1946), **10,** 197.

(4) Y. G. Dorfman. — *Zs. f. Phys.* (1923), **17,** 98.

(5) V. K. Arkadiev. — *Journal rousskogo fiziko-khimitcheskogo obchtchestva* (Revue de la Société russe de physique et de chimie) (1913), **45,** 103, en russe.

(6) I. Rabi. — *Phys. Rev.* (1937), **51,** 652.

(7) C. G. Gorter. — *Paramagnetic Relaxation*, N. Y. (1947).

(8) H. B. G. Casimir et F. K. Du Pré. — *Physica* (1938), **5,** 507.

(9) I. G. Chapochnikov. — *Thèse* pour le grade de docteur ès sciences. Université de Molotov (1949).

(10) L. I. Mandelstamm et M. A. Léontovitch. — *Journal expérimentalnoï i téorétitcheskoï fiziki* (1937), **17,** 438, en russe.

(11) N. S. Garifjanov. — *Thèse.* Université V. Oulianov-Lénine, Kazan (1952).

(12) B. M. Kozyrev. — *Thèse.* Institut de génie chimique. Kazan (1945).

(13) S. G. Salikhov. — *Outchényé Zapiski Kazanskogo Ouniversitéta* (Mémoires Savants de l'Université de Kazan) (1947), **108,** 105, en russe.

(14) J. Waller. — *Zs. f. Phys.* (1932), **79,** 370.

(15) R. Kronig. — *Physica* (1939), **6,** 33.

(16) J. H. Van Vleck. — *Phys. Rev.* (1940), **57,** 426.

(17) A. Akhiezer et I. Pomérantchouk. — *J. E. T. F.* (1944), **14,** 342, en russe.

(18) L. J. F. Broer. — *Thèse.*, Amsterdam (1945).

(19) S. A. Altschuler. — *J. E. T. F.* (sous Presse).

(20) N. N. V. Temperley. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.* (1938), **35,** 256.

(21) J. I. Frenkel. — *J. E. T. F.* (1945), **15,** 409, en russe.

(22) S. A. Altschuler, E. K. Zavoïski et B. M. Kozyrev. — *J. E. T. F.* (1947), **7,** 1121, en russe.

(23) C. J. Gorter et J. H. Van Vleck. — *Phys. Rev.* (1947), **72,** 1128.

(24) J. H. Van Vleck. — *Phys. Rev.* (1948), **74,** 1168.

(25) W. H. Penney et R. Schlapp. — *Phys. Rev.* (1932), **41,** 194.

(26) C. Kittel et J. M. Luttinger. — *Phys. Rev.* (1948), **73,** 162.

(27) D. M. S. Bagguley et J. H. E. Griffiths. — *Nature* (1947), **160,** 532.

(28) P. R. Weiss, C. A. Whitmer, H. C. Turrey et T. S. Hsiang. — *Phys. Rev.* (1947), **72,** 975.

(29) S. A. Altschuler, B. M. Kozyrev et S. G. Salikhov. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (Comptes rendus de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.) (1950), **71,** 855, en russe.

(30) R. P. Penrose. — *Nature* (1949), **169,** 992.

(31) A. Abragam et M. H. L. Price. — *Proc. Roy. Soc. A.* (1951), **205,** 135.

(32) A. Wright. — *Phys. Rev.* (1949), **76,** 1826.

(33) B. M. Kozyrev et S. G. Salikhov. — *J. E. T. F.* (1949). **19,** 187, en russe.

(34) S. A. Altschuler et M. G. Odintsov. — *Izvestia Kazanskogo Filiala Akadémii Naouk S.S.S.R.* (Bulletin de la Section de Kazan de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.). Série physico-technique n° 4 (sous presse).

(35) A. Y. Glébychev. — *Communication à la IIe Conférence pan-soviétique sur le magnétisme.* Décembre 1951.

(36) R. L. Cummerow, D. Halliday et G. E. Moore. — *Phys. Rev.* (1947), **72,** 1233.

(37) A. I. Rivkind. — *Izvestia Akadémii Naouk S.S.S.R* (Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.) (1952), **16,** 541, en russe.

(38) H. A. Kramers. — *Atti Congr. Fis. Como.* (1927), 545.

(39) I. M. Romanov. — *Thèse.* Université de Kazan (1950).

(40) B. M. KOZYREV, S. G. SALIKHOV et Y. Y. CHAMONINE. — *J. E. T. F.* (1952), **22**, 56, en russe.
(41) B. BLEANEY. — *Phil. Mag.* (1951), **42**, 441.
(42) A. ABRAGAM et M. H. L. PRICE. — *Proc. Roy. Soc. A* (1951), **205**, 135.
(43) B. BLEANEY et coll. — *Proc. Phys. Soc. A* (1950), **63**, 1369 ; (1951), **64**, 204 ; (1952), **65**, 368.
(44) B. BLEANEY et coll. — *Proc. Phys. Soc. A* (1952), **65**, 951, 952.
(45) B. BLEANEY et coll. — *Proc. Phys. Soc. A* (1951), **64**, 758.
(46) R. LACROIX et R. EXTERMANN. — *Physica* (1951), **17**, 440.
(47) R. BERINGER et J. G. CASTLE. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1962 ; (1950), **78**, 581.
(48) D. M. S. BAGGULEY et J. H. E. GRIFFITHS. — *Proc. Phys. Soc. A.* (1952), **65**, 594.
(49) C. A. WHITMER et P. R. WEISS. — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 470.
(50) P. D. ARNOLD et A. F. KIP. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, **1199**.
(51) R. T. WEIDNER et C. A. WHITMER. — *Rev. Sci. Instr.* (1952), **23**, 75.
(52) F. W. LANCASTER et W. GORDY. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1181.
(53) TOWNES. — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 665.
(54) BIRKS. — *Proc. Phys. Soc.* (1948), **60**, 282.
(55) M. FUJIMOTO et H. IBAMOTO. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, 852.
(56) V. N. LAZOUKINE. — *Izvestia Akad. Naouk S.S.S.R.* (1952), **16**, 510, en russe.
(57) E. K. ZAVOÏSKI. — *J. E. T. F.* (1947), **17**, 155, en russe.
(58) R. LACROIX. — *Helvetica. Phys. Acta* (1950), **23**, 537.
(59) N. S. GARIFIANOV. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1952), **84**, 923, en russe.
(60) B. BLEANEY. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1962.
(61) A. F. KIP, C. F. DAVIS, L. JENNINGS, D. REINER et R. MALVANO. — *Nuovo Cim.* (1951), **8**, 683.
(62) E. E. SCHNEIDER et T. S. ENGLAND. — *Physica* (1951), **17**, **221**.
(63) B. BLEANEY, D. J. E. INGRAM et H. E. D. SCOVIL. — *Proc. Phys. Soc. A.* (1951), **65**, **601**.
(64) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM. — *Proc. Roy. Soc. A.* (1951), **208**, **143**.
(65) A. I. RIVKIND. — *Thèse.* Université de Sverdlovsk (1952).
(66) S. A. ALTSCHULER, V. Y. KOURENEV et S. G. SALIKHOV. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1950), **70**, 201, en russe.
(67) V. Y. KOURENEV et S. G. SALIKHOV. — *J. E. T. F.* (1951), **21**, 864, en russe.
(68) B. BLEANEY, R. J. ELLIOTT, H. E. D. SCOVIL et R. S. TIRENAM. — *Phil. Mag.* (1951), **42**, 1062.
(69) E. K. ZAVOÏSKI. — *J. E. T. F.* (1945), **15**, 344, en russe.
(70) E. K. ZAVOÏSKI. — *J. E. T. F.* (1945), **15**, 253, en russe.
(71) B. M. KOZYREV. — *Izvestia Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1952), **16**, 533, en russe.
(72) D. HALLIDAY et J. WHEATLEY. — *Phys. Rev.* (1948), **74**, 1724.
(73) M. TINKHAM, R. WEINSTEIN et F. KIP. — *Phys. Rev.* (1951), **84**, 848.
(74) B. M. KOZYREV. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1948), **60**, 567, en russe.
(75) A. I. RIVKIND. — *Izvestia Kazanskogo Filiala Akadémii Naouk S.S.S.R.* Série physico-technique, n° 4 (sous presse), en russe.
(76) S. A. ALTSCHULER, V. Y. KOURENEV et S. G. SALIKHOV. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1952), **84**, 677, en russe.
(77) S. G. SALIKHOV. — *Izvestia Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1952), **16**, 748, en russe.
(78) GRISWOLD, KIP et KITTEL. — *Phys. Rev.* (1952), **88**, 951.
(79) A. W. OVERHAUSER. — *Phys. Rev.* (1953), **89**, **689**.
(80) B. M. KOZYREV et S. G. SALIKHOV. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1947), **58**, 1023, en russe.
(81) A. N. HOLDEN, C. KITTEL, F. R. MERRITT et W. A. YAGER. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1614.
(82) C. H. TOWNES et J. TURKEVICH. — *Phys. Rev.* (1950), **77**, 148.
(83) B. M. KOZYREV. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1951), **81**, 427, en russe.
(84) R. BERINGER et J. G. CASTLE. — *Phys. Rev.* (1949), **76**, 868.
(85) R. BERINGER et J. G. CASTLE. — *Phys. Rev.* (1951), **81**, 82.
(86) S. A. HUTCHISON. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1769.
(87) S. A. ALTSCHULER. — *Doklady Akadémii Naouk S.S.S.R.* (1952), **85**, 1235, en russe.
(88) J. H. VAN VLECK et V. F. WEISSKOPF. — *Rev. Mod. Phys.* (1945), **17**, 227.
FROHLICH. — *Nature* (1946), **157**, 478.
(89) S. A. ALTSCHULER. — *Izvestia Kazanskogo Filiala Akadémii Naouk S.S.S.R.* Série physico-technique, n° 4 (sous presse), en russe.

DISCUSSION

M. Gabillard. — Jusqu'à quelle fréquence, vers les basses fréquences, a-t-on observé les radicaux libres ?

M. Bauer. — A-t-on observé le spectre de O_2 et de NO_2. Peut-on déceler les deux états de NO_2.

M. Grivet. — L'étude par ultrasons et par la résonance nucléaire n'a pas donné de résultats à cause de grandes difficultés expérimentales (voir KASTLER).

M. Bruck. — Quelle précision peut-on actuellement espérer atteindre dans la mesure des champs magnétiques faibles (10 à 100 gauss) au moyen de la résonance paramagnétique ?

M. Kozyrev (à M. Gabillard). — Les raies se situent vers 10^8 à 10^{10} Hz. Le DPPH n'a pas été étudié. A 10^8 Hz, on observe deux maxima, dont l'origine n'est pas connue. A 10^{10} Hz, seul un maximum subsiste ; il correspond à $g = 2$.

M. Kozyrev (à M. Grivet). — Il faudrait alors étudier la résonance électrique, plus sensible, à la place de la résonance nucléaire.

M. Kozyrev (à M. Bauer). — Le spectre de O_2 n'est pas entièrement expliqué. Le spectre de NO_2, étudié aux U. S. A., présente une structure hyperfine.

M. Kozyrev (à M. Bruck). — Cette précision est fournie par la demi-largeur de la bande. Pour un étalonnage plus précis du champ magnétique, il faut avoir recours à la résonance protonique.

DÉTERMINATION DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES DE SUBSTANCES ORGANIQUES NATURELLES

par E. LEDERER
(Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)

INTRODUCTION

Les méthodes servant à déterminer les structures moleculaires des substances organiques naturelles sont extrêmement variées ; dans ce domaine, les progrès sont rapides et multiples ; il est difficile d'en donner un aperçu général dans un temps relativement restreint. Nous essayerons cependant de résumer les principaux progrès réalisés au cours des dernières années, sans insister sur des détails techniques ; les références bibliographiques permettront facilement de trouver des renseignements plus précis.

Dans notre exposé, nous suivrons les opérations d'analyse que doit effectuer un chimiste organicien pour déterminer la structure chimique d'une substance naturelle inconnue. Les étapes principales de cette analyse sont les suivantes :

1) *Détermination de la formule brute.*

2) *Analyse fonctionnelle,* c'est-à-dire détermination des groupements fonctionnels (nombre de doubles liaisons, d'hydroxyles, carbonyles, etc.).

3) *Analyse structurale,* c'est-à-dire détermination du squelette carboné de la substance et établissement des positions des différentes fonctions.

4) *Analyse stéréochimique,* c'est-à-dire détermination de la configuration stérique de la molécule.

Nous discuterons chacun de ces problèmes en indiquant l'apport des principales méthodes ; nous donnerons le plus souvent des exemples concrets, puisés dans l'étude de différents groupes de substances naturelles. Nous terminerons cet exposé par un chapitre consacré à la chimie des substances naturelles macromoléculaires. Les spectres RAMAN ([1]), la polarographie ([2], [2a]) et la tension superficielle ([3], [3a]) ont fait l'objet de mises au point récentes ; nous ne nous en occuperons pas ici.

I. DÉTERMINATION DE LA FORMULE BRUTE

Avant de déterminer la formule brute d'une substance organique, on aura soin de s'assurer de sa pureté ; nous ne pouvons pas nous attarder à décrire ici les méthodes de purification, ni les critères de pureté employés ; signalons toutefois le rôle de plus en plus important que jouent la distribution à contre-courant ([4], [5], [6]) et la chromatographie ([7], [8]) pour la séparation et la purification de substances naturelles.

Beaucoup de progrès récents sont dûs au développement de méthodes microchimiques permettant la distillation, le fractionnement et la purification de substances naturelles précieuses (v. p. ex. [9]). La chromatographie sur papier est une méthode particulièrement fertile pour des séparations et des identifications à l'échelle microanalytique ([10-13]).

Nous supposerons donc être en possession d'un corps pur. La détermination de la formule brute comporte d'abord une analyse élémentaire (C, H, N, S, etc.). PESEZ et POIRIER ([14]) ainsi que KAHANE ([15]) ont résumé récemment les progrès des méthodes de microanalyse élémentaire. Signalons que des méthodes microanalytiques courantes permettent en outre le dosage de groupements OCH_3, OC_2H_5, de $N\text{-}CH_3$, d'hydrogène mobile, de doubles liaisons par hydrogénation, ou par titrage par les peracides ([15a]).

Détermination du poids moléculaire.

Une fois connue la composition élémentaire, on cherchera à déterminer le *poids moléculaire.* Pour des substances à faible poids moléculaire cette détermination n'offre généralement pas de difficulté ; elle se fait par ébullioscopie ou par cryoscopie (voir [14]). Examinons un peu plus en détail les méthodes de détermination du poids moléculaire de substances plus complexes, telles que les polysaccharides, les protéines, etc.

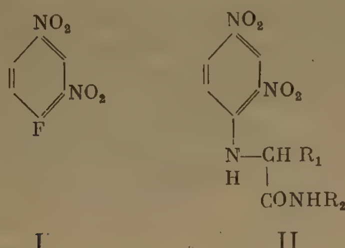
La détermination du poids moléculaire de substances macromoléculaires s'effectue couramment par trois méthodes principales : ultracentrifugation ([16]), mesure de la pression osmotique ([16a], [17]) et mesure de la diffusion de la lumière ([18]).

Les trois méthodes mentionnées ci-dessus ne sont, en général, applicables qu'à partir d'un poids moléculaire de 15-20.000. GUTFREUND et OGSTON ([19]) ont récemment décrit une méthode de détermination des constantes de sédimentation de substances dont le

poids moléculaire est trop faible pour former des frontières de sédimentation nettes dans l'ultracentrifugeuse. Cette méthode a servi à déterminer le poids moléculaire de peptides obtenus par dégradation de l'insuline (PM 3.000-7.000).

MÉTHODE DE SUBSTITUTION PARTIELLE DE CRAIG.

BATTERSBY et CRAIG ([20]) ont développé une méthode de détermination du poids moléculaire de polypeptides qui peut être appliquée à tous les corps dont une ou plusieurs fonctions se laissent substituer par un réactif convenable. Voici le principe de la méthode : prenons un polypeptide ayant deux groupes aminés libres ; faisons-le réagir avec une molécule de dinitro-2,4-fluorobenzène (I) ; la quantité de réactif employé n'étant pas suffisante pour effectuer une



substitution complète, nous aurons à la fin de la réaction quatre corps : le peptide inchangé, deux peptides monosubstitués (II) et le peptide di-substitué. Une séparation de ce mélange dans l'appareil à contre-courant de CRAIG permettra de séparer au moins trois fractions : peptide inchangé, mélange des deux peptides monosubstitués et peptide disubstitué. Avec des corps contenant plusieurs groupes aminés, on obtiendra des séparations analogues ; le dérivé monosubstitué sera facile à reconnaître sur le diagramme de distribution où il sera représenté par le maximum le plus proche de celui du peptide n'ayant pas réagi. La spectrophotométrie du dérivé mono-DNP (*) (en prenant l'ε du δ-DNP-ornithine-chlorhydrate à 350 mμ = 16.250) permettra d'en déterminer le poids moléculaire.

HARFENIST et CRAIG ([21]) ont appliqué cette méthode à la détermination du poids moléculaire de l'insuline ; ils ont défini comme suit les conditions expérimentales de cette méthode. 1) Il faut connaître le comportement de la substance pure à la distribution. 2) On doit faire agir sur la substance un réactif capable de bloquer ou de libérer des groupements fonctionnels très polaires, pour qu'à chaque groupe bloqué ou libéré corresponde une différence notable du coefficient de distribution. 3) La distribution du mélange de réaction doit donner des bandes bien séparées et de composition uniforme. 4) On doit pouvoir analyser quantitativement le groupement substituant dans chaque bande.

HAUSMAN et CRAIG ([22]) ont appliqué la même méthode à la détermination du poids moléculaire de l'antibiotique polypeptine (PM trouvé 1.100-1.200). BATTERSBY et CRAIG ([23]) ont étudié le poids moléculaire de la tyrocidine par méthylation partielle et par substitution partielle par le dinitrofluorobenzène (PM trouvé 1.270) (v. aussi [24]).

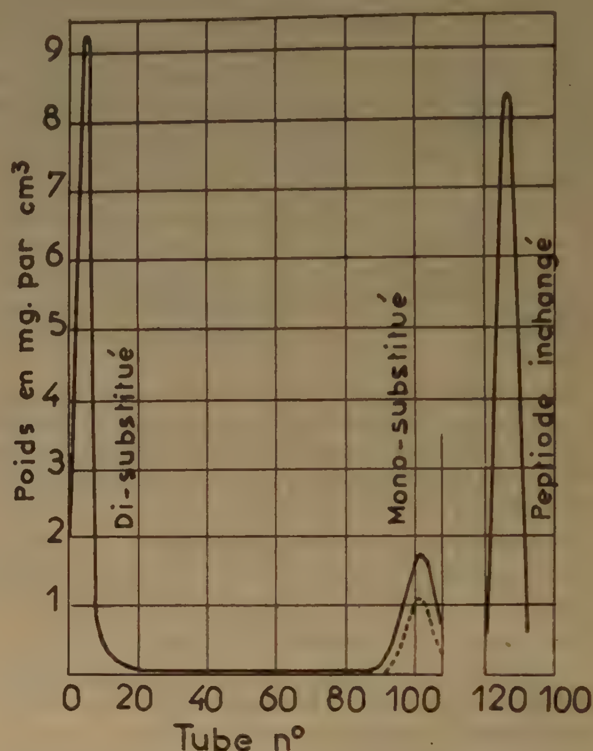


Fig. 1. — Distribution à contre-courant d'un peptide après réaction avec le DNP (BATTERSBY et CRAIG [20]).

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE.

Les progrès de la microscopie électronique ont rendu possible la détermination du poids moléculaire de substances macromoléculaires par simple comptage des particules sous le microscope. WILLIAMS et BACKUS ([25]) ont ainsi déterminé le poids moléculaire de particules de polystyrène et celui d'un virus. Il suffit d'évaporer une solution de titre connu et de compter les particules par unité de volume de solution. Les auteurs voient trois limitations à la méthode : 1) la difficulté d'obtenir des substances pures (difficulté qui n'est évidemment pas inhérente à cette méthode) ; 2) la limite inférieure de

(*) DNP = dinitrophényl.

visibilité des particules au microscope électronique (qui est actuellement de PM = 70.000) et 3) la nécessité de suspendre les particules dans un milieu entièrement volatil avant l'opération de comptage.

On peut aussi déterminer des poids moléculaires par des mesures cristallographiques : Plattner, Günthard et Boller [26] ont déterminé le PM de la lycomarasmine, antibiotique polypeptidique, par la mesure de la diffraction des rayons X de son sel de Cu (trouvé $C_9H_{15}O_7N_3$).

II. ANALYSE FONCTIONNELLE

On peut déterminer la présence et le nombre de doubles liaisons et de groupements fonctionnels tels que OH, CO, COOH, lactones, etc. par les méthodes classiques d'analyse et de préparation de dérivés (acétates, dinitrobenzoates, oximes, semicarbazones, dinitrophénylhydrazones, amides, toluidides, phénylphénacylates, etc...) [26a, 27-32].

Nous n'insisterons pas sur ces méthodes bien connues, mais nous mentionnerons d'abord l'emploi de quelques réactifs sélectifs et nous examinerons ensuite de plus près l'aide qu'apportent au chimiste organicien les méthodes modernes de spectrophotométrie dans l'ultraviolet et l'infrarouge. Cette aide est d'autant plus appréciable que ces méthodes optiques permettent souvent de déceler des groupements fonctionnels inertes du point de vue chimique.

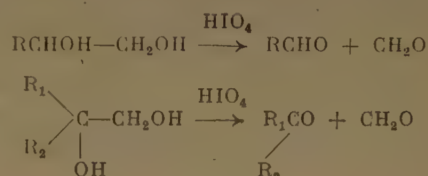
1. Emploi de réactifs sélectifs.

$LiAlH_4$ et $NaBH_4$. — L'arsenal de la chimie organique s'est récemment enrichi de quelques réactifs tels que $LiAlH_4$ et $NaBH_4$ permettant des réductions spécifiques, souvent fort utiles en analyse fonctionnelle.

L'hydrure double de lithium et d'aluminium, *$LiAlH_4$* [33, 34], réduit — entre autres — les carbonyles et les carboxyles en alcools et n'attaque généralement pas les doubles liaisons ; on peut se servir de ce réactif pour distinguer un OCH_3 éthéré d'un OCH_3 appartenant à une fonction ester. Cette distinction n'est quelquefois pas facile à faire par d'autres moyens : souvent des esters méthyliques de carboxyles tertiaires stériquement encombrés sont très difficilement saponifiables et se rapprochent ainsi chimiquement des OCH_3 éthérés. Or, le $LiAlH_4$ réduit facilement les $—COOCH_3$ en $—CH_2OH$, même dans le cas de carboxyles tertiaires très peu réactifs ; la disparition du méthoxyle après traitement par le $LiAlH_4$ sera une preuve certaine de la présence d'un carboxyle estérifié [35] et vice-versa [36].

Le *$NaBH_4$* [37] ne réduit pas les carboxyles, mais seulement les carbonyles cétoniques ou aldéhydiques (à condition de n'employer ni un trop grand excès de réactif, ni des températures trop élevées) ; cette spécificité peut être très utile pour la détection de carbonyles dans des substances complexes [38].

Acide periodique, tétracétate de plomb. — Des glycols 1,2 sont coupés spécifiquement par l'acide periodique [39] ou le tétracétate de plomb, avec oxydation des deux carbones porteurs d'hydroxyles ; aussi ces réactifs sont-ils souvent utilisés pour la détection de glycols 1,2 dans des substances naturelles. Suivant les produits d'oxydation obtenus, on peut distinguer les glycols primaire-secondaires (formation d'une molécule de formaldéhyde et d'un autre aldéhyde),



primaire-tertiaires (une molécule de CH_2O et une cétone), secondaire-secondaires (formation de deux aldéhydes), etc. [27, 35]. L'acide periodique est largement employé pour déterminer la structure des sucres, grâce en particulier aux travaux de Fleury et Courtois [40-42]. L'acide periodique oxyde plus rapidement les glycols *cis* que les glycols *trans*, ce qui permet de reconnaître leur stéréochimie.

L'acide periodique coupe aussi les fonctions aminoalcools 1,2 ; de ce fait on l'utilise — quelquefois en combinaison avec la chromatographie sur papier — pour déceler et caractériser des hydroxy-amino acides [43, 44].

L'emploi de ces réactifs de glycols permet aussi des dégradations systématiques : on hydroxyle par exemple une double liaison par OsO_4 ou par des peracides et on coupe ensuite par le periodate la liaison entre les deux carbones portant les hydroxyles [45].

2. Spectrographie ultraviolette.

La spectrographie ultraviolette est employée dans la recherche fonctionnelle, surtout pour la détermination de groupements insaturés : systèmes de doubles liaisons conjuguées, carbonyles ou carboxyles conjugués avec des doubles liaisons, liaisons acétyléniques, etc. En voici quelques exemples.

Doubles liaisons isolées. — Les substances contenant une seule double liaison isolée ont un maximum d'absorption entre 180 et 200 mμ (Carr, [46]) qui échappe aux mesures par les spectrophotomètres courants. Bladon, Henbest et Wood [47] ont étudié récemment des stéroïdes possédant une seule double liaison. Ils ont montré que la mesure de l'intensité

d'absorption dans la région de 205-215 mµ (*) permet de déterminer, dans des stéroïdes n'ayant qu'une seule double liaison, le nombre de substituants de cette double liaison et même quelquefois l'emplacement de celle-ci.

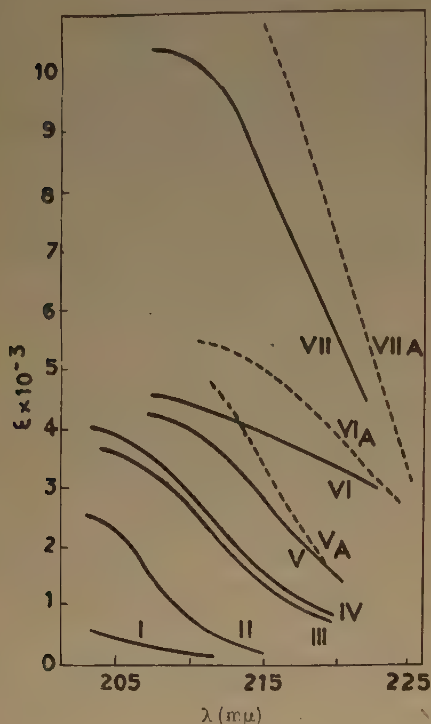


Fig. 2. — Spectres d'absorption ultraviolette de substances ayant une seule double liaison. (BLADON, HENBEST et WOOD, [47]). Oléfines disubstituées : I, cholestène-2 ; II, cholestène-11 diol 3,24. Oléfines trisubstituées : III, cholestène-4 ; IV, cholestène-5 ; V et VA, ergostène-7. Oléfines tétrasubstituées : VI et VIA, cholestène-8,9 ; VII et VIIA, ergostène-8(14). Lignes pleines obtenues avec le « Unicam ». Lignes pointillées obtenues avec un spectrographe de quartz de HILGER.

L'absorption due à une double liaison dépend en effet des facteurs suivants :

1) degré de substitution, 2) position (exocyclique ou non), 3) absorption par d'autres centres oléfiniques éventuels, 4) influence de groupements substituants au voisinage (fig. 2).

(*) La mesure de l'absorption dans cette région, à la limite de la sensibilité des appareils, donne généralement des absorptions trop faibles et peut simuler des bandes d'absorption qui n'existent pas (voir [47]).

HALSALL ([48]) a montré également que dans la série des triterpènes cycliques, des mesures de l'absorption ultraviolette peuvent donner des renseignements sur la position de doubles liaisons isolées. C'est ainsi que les corps contenant une double liaison trisubstituée ont une très faible absorption à 240 mµ ($\varepsilon = 110$), tandis que le déplacement de la double liaison dans une position tétrasubstituée fait augmenter l'absorption à 240 mµ jusqu'à $\varepsilon = 1.000$. Cette observation est d'autant plus précieuse que les doubles liaisons tétrasubstituées sont généralement très difficiles à déceler par l'absorption infrarouge (v. [47]). HALSALL a pu — grâce à ces observations — prédire la présence d'une double liaison tétrasubstituée dans divers triterpènes naturels.

Doubles liaisons conjuguées. — WOODWARD ([49]) a montré que l'on peut calculer la position des bandes d'absorption de diènes conjugués en ajoutant au λ max du système diénique simple 5 mµ pour chaque substituant, 5 mµ pour une double liaison exocyclique, et 10 mµ pour une double liaison exocyclique à deux cycles. FIESER et FIESER ([50]) ont rassemblé les données calculées et mesurées pour seize différents types de stéroïdes di- ou triéniques.

Ils utilisent la formule :

$$\lambda \max = 214 + 5\,m + 30\,(n - 2) + 5\,e,$$

où m est le nombre d'alcoyles ou de liaisons cycliques attachées au système insaturé, n le nombre de doubles liaisons conjuguées et e le nombre de doubles liaisons exocycliques. Les écarts entre λ max calculé et λ max mesuré sont inférieurs à 4 mµ.

FIESER ([51]) a constaté que la formule ci-dessus n'est pas applicable aux systèmes polyéniques des caroténoïdes ; il a proposé une formule modifiée :

$$\lambda \max = 114 + 5\,m + n\,(48.0 - 1.7\,n) - 16.5\,Ri - 10\,Re$$

où Ri = nombre de cycles avec une double liaison interne et Re = nombre de cycles avec double liaison externe ; cette formule est en accord avec l'absorption trouvée pour un grand nombre de pigments ; remarquons cependant que cette formule a conduit FIESER à attribuer à la vitamine A, une structure que nous savons maintenant être inexacte (voir [217]).

PESCH et FRIESS ([52]) ont montré que la position du maximum d'absorption de diènes conjugués dépend de la taille du cycle (fig. 3).

Isomérie cis-trans. — En général, par suite *d'empêchements stériques*, les substances *cis* ont une intensité d'absorption moindre et absorbent à des longueurs d'ondes plus courtes. CROMBIE ([53]) a récemment rassemblé dans un tableau des données à ce sujet.

Dans des systèmes polyéniques, la présence de doubles liaisons *cis* se traduit en outre par l'appari-

tion du « cis peak » (vers 350 mμ), phénomène étudié en détail par ZECHMEISTER ([54]) (v. aussi [53]).

Cétones et aldéhydes insaturés. — Les cétones saturées n'ont qu'une faible bande d'absorption vers 280 mμ (ε = 20-100) ; la conjugaison d'un CO avec une double liaison fait apparaître une nouvelle bande (bande K) très intense située entre 225-255 mμ ($\varepsilon > 10.000$). La position exacte du maximum d'absorption dépend des substituants de la double liaison. WOODWARD ([55], [56]) a étudié un grand nombre de cyclohexénones substituées et a montré que chaque substituant déplace le maximum d'absorption de 5 mμ vers le visible (voir aussi FIESER et FIESER, [50]). Pour les cyclopenténones voir FRENCH et WILEY ([57]).

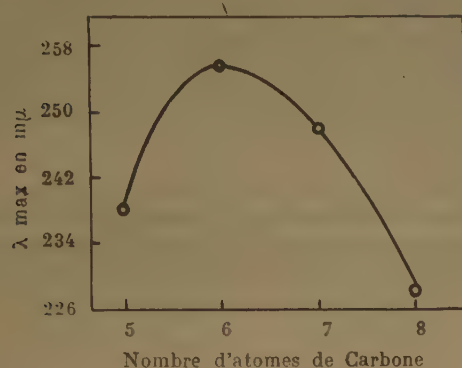


Fig. 3. — Rapport entre nombre d'atomes de carbone de diènes cycliques et position de la bande d'absorption (PESCH et FRIESS, [52]).

Des encombrements stériques diminuent fortement l'extinction ultraviolette des cétones insaturées ; c'est ainsi par exemple que l'acétylcyclohexène (III) présente un maximum à 232 mμ avec ε = 12.500, tandis que la cétone correspondante triméthylée (IV) a un maximum à 243 mμ avec un ε de 1.400 seulement (HENBEST et WOOD, [58]). Les trois groupes méthyle du cycle forcent le groupe $-COCH_3$ à quitter le plan du cyclohexène, ce qui diminue la conjugaison de la double liaison avec le $-COCH_3$. BRAUDE et al. ([59]) ont étudié le même phénomène pour les ionones et autres dérivés du cyclohexène.



Acides insaturés. — Les acides aliphatiques saturés n'ont pas d'absorption notable au-dessus de 200 mμ. La conjugaison du carboxyle avec une double liaison fait apparaître une forte bande d'absorption dont la position exacte dépend, comme dans le cas de cétones insaturées, des substituants. Les acides $R-CH=CH-COOH$ ont un λ max à 204-205 mμ (log ε = 4.1) ; chaque groupe alcoyle fixé sur la double liaison déplace le maximum d'absorption de 4 mμ ([60], [61]).

Un exemple frappant de l'importance de la spectrographie ultraviolette dans l'étude de substances inconnues nous est fourni par l'histoire de l'acide phtioïque, acide ramifié du bacille tuberculeux. La structure de cet acide, auquel on avait attribué la formule d'un acide saturé $C_{26}H_{52}O_2$, a été étudiée en détail par un grand nombre d'auteurs ; pendant vingt ans un certain nombre de formules avaient été proposées et un grand nombre de synthèses tentées ; or, dès que le spectre UV de l'acide phtioïque eut été mesuré, il devint évident que toutes les anciennes formules étaient fausses puisqu'il présentait la bande d'absorption caractéristique des acides α, β insaturés à 215 mμ (CASON et SUMRELL, [62] ; CHANLEY et POLGAR, [63]).

Acétylènes. — Plusieurs travaux récents ont montré la présence dans le règne végétal de substances aliphatiques contenant plusieurs liaisons acétyléniques conjuguées ; la connaissance de leur structure acétylénique est grandement facilitée par le spectre ultraviolet particulier que présentent ces corps : 5 à 7 maxima très nets et rapprochés, entre 205-360 mμ ([64], [65], [66]). Pour des spectres de diacétylènes synthétiques $R_1C\equiv C-C\equiv C-R_2$, voir ([67]).

Substances aromatiques. — Les spectres ultraviolets sont fort utiles pour la distinction des différents systèmes aromatiques : les noyaux benzéniques, naphtaléniques, phénanthréniques ont des courbes d'absorption caractéristiques (voir la collection de spectres de FRIEDEL et ORCHIN, [68]).

Il va de soi que l'étude des spectres d'absorption ultraviolette trouve également de multiples et très importantes applications pour l'étude de systèmes insaturés plus étendus ; voir ([69], [70]); pour les spectres ultraviolets des protéines, voir BEAVEN et HOLIDAY ([71]).

3. Spectrographie infrarouge.

La spectrographie infrarouge permet la détection de fonctions simples isolées, transparentes dans l'ultraviolet : doubles liaisons, hydroxyles, carbonyles, carboxyles, groupements lactoniques, etc. (voir les ouvrages de LECOMTE, [72] et de RANDALL, [73] ; les tableaux de THOMPSON, [74] ; et les revues de COGGESHALL, [75], de GORE, [76], [77] et de SHEPPARD [78], [79]).

Nous donnerons quelques exemples pour souligner l'importance de la spectrographie infrarouge pour la recherche fonctionnelle en chimie organique.

Doubles liaisons. — Le tableau I indique les bandes IR attribuées à des doubles liaisons différemment substituées.

La spectrographie infrarouge a permis récemment la solution d'un problème qui a intrigué depuis longtemps les chimistes des terpènes ; c'était la question de l'existence d'une isomérie *iso*-propylidène-*iso*-propényl dans des substances telles que géraniol, citronellol, etc. La plupart des réactions chimiques, même l'ozonisation, semblaient indiquer que ces substances existaient dans la nature sous forme de



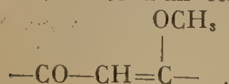
mélanges d'isomères : $(CH_3)_2C=$ et $CH_3—C—$ (avec CH_2 au-dessus). La spectrographie infrarouge a permis de trancher la question d'une façon très nette : ces terpènes aliphatiques naturels ne contiennent que des traces de forme iso-propénylique et existent sous forme iso-propylidénique $(CH_3)_2C=$ ([80], [81]). En effet, les bandes iso-propylidène à 830/1.675 cm^{-1} sont très fortes, dans les spectres IR de ces substances, tandis que les bandes isopropényl à 890/1.645 cm^{-1} n'y sont presque pas visibles.

Pliva et Šorm ([82-84]) ont effectué une étude détaillée des spectres IR des terpènes mono- et bicycliques ; ils ont montré que les spectres IR peuvent servir à identifier les systèmes cycliques saturés dont dérivent ces substances.

Fonctions oxygénées : Hydroxyles.—La position de la bande de valence de C-O entre 1.050 et 1.205 cm^{-1} permet de tirer des conclusions sur la nature de l'-OH (primaire, secondaire ou tertiaire, substitué, énol, etc.) (Zeiss et Tsutsui, [85]).

La spectrographie infrarouge est aussi employée pour l'étude de l'association des groupes hydroxyles et des équilibres céto-énol ([86]) ou céto-acide-lactol ([87]).

On trouve une illustration frappante de l'utilité des spectres IR dans le travail de Grove et al. ([88]) sur la griséofulvine, substance phytotoxique $C_{17}H_{17}O_6Cl$ extraite d'un *Penicillium*. Toutes les propriétés chimiques concordaient avec la présence d'un groupement $—COOCH_3$ dans la griséofulvine et d'un —COOH dans l'acide griséofulvique provenant de la saponification ; or, l'absence de toute bande caractéristique de ces groupements a prouvé qu'il s'agissait en vérité d'un éther énolique d'une dicétone 1,3



$—CO—CH=C(OCH_3)—$.

Cétones. — La bande de CO se trouve à 1.715 cm^{-1} dans des cétones simples ; elle est déplacée vers 1.695-1.665 cm^{-1} pour des cétones α, β insaturées et vers 1.615 cm^{-1} dans des dicétones énolisées (avec apparition simultanée d'une large bande à 2.700 cm^{-1} due à l'OH de la forme énolique). Pour les spectres IR des ionones et des irones, voir Naves et Lecomte ([89]).

Dans le cas des structures cycliques portant une fonction CO, le spectre IR permet en général de déterminer la taille du cycle ; les cyclopentanones ont une bande à 1.736 cm^{-1}, les cyclohexanones à 1.705 ± 10 cm^{-1} (voir p. ex. [90], [91]).

Acides gras. — Les spectres IR d'acides gras de C_{14} à C_{21} mesurés en solution (dans CS_2) se ressemblent trop pour permettre une identification. A l'état solide, des différences plus prononcées se font remarquer, mais une nouvelle difficulté surgit du fait de l'existence de formes polymorphes pouvant avoir des spectres différents ([92]). Il existe entre 1.180 et 1.350 cm^{-1} une série de bandes, dont le nombre augmente avec la longueur de la chaîne des acides gras ([93]). Pour les spectres IR des acides gras insaturés, voir ([94]).

Rasmussen et Brattain ([95]) ont étudié en détail les spectres IR de dérivés d'acides carboxyliques : esters, lactones, sels et chlorures. Les γ-lactones saturées ont une bande à 1.770 cm^{-1}, les δ-lactones saturées à 1.740 cm^{-1} (voir aussi [96]).

Stéroïdes. — Au fur et à mesure que se complique la structure moléculaire, l'interprétation des spectres IR devient plus difficile et incertaine ; on peut augmenter la précision des interprétations par la mesure des spectres d'un grand nombre de modèles. Dans le domaine si important des stéroïdes, ce sont surtout les travaux de Norman Jones, Dobriner et leurs collaborateurs qui nous montrent tout le profit que l'on peut tirer de la comparaison des spectres IR d'un grand nombre de corps voisins.

C'est ainsi que l'on peut différencier des cétostéroïdes ayant leur carbonyle en 3, en 17 ou en 20, suivant la position de la bande de CO- entre 1.660-1.780 cm^{-1} ([97], [98]). Les intensités des bandes de CO permettent de déterminer le nombre de carbonyles dans la molécule (p. ex. pour des dicétones 3,5 ou 3,7, etc.) ([99], [100]).

Le spectre infrarouge des 3-hydroxy-stéroïdes possède toujours une très forte bande entre 995-1.055 cm^{-1} qui peut être attribuée à une « vibration de valence » de la liaison CO dans laquelle le OH vibre en entier. Cette bande peut être utilisée pour des déterminations stéréochimiques, puisque sa position dépend de la configuration aux carbones 3 et 5 ([101]) ; voir aussi ([102]).

Des bandes IR caractéristiques permettent de distinguer des 3-acétoxy-stéroïdes dont l'hydrogène en 5 est en *cis* ou en *trans* par rapport au substituant

en 3 ; ceci facilite la détermination stéréochimique de corps inconnus ([103]).

Le spectre IR de stéroïdes possédant deux groupes fonctionnels très éloignés (p. ex. 3-hydroxy-17céto-stéroïdes), peut être obtenu par la sommation des courbes de chacun des stéroïdes correspondants n'ayant qu'une de ces fonctions (voir p. ex. [101]).

En étudiant de près les spectres infrarouges d'une centaine de stéroïdes, NORMAN JONES et COLE ([104]) ont réussi à attribuer certaines bandes à des groupes méthyles angulaires ou à des méthylènes particuliers. C'est ainsi par exemple que des cétostéroïdes contenant le groupement $—CH_2—CO—$ possèdent une bande d'absorption entre 1.400 et 1.440 cm^{-1} dont la position exacte peut servir à la détermination de l'emplacement de ce groupement.

Le groupe méthylène en α du CO en 3 absorbe par exemple à 1.419 cm^{-1} tandis que ce groupe en α d'une cétone en 4, 7, 11 ou 12 absorbe à 1.434 cm^{-1}. L'assignation des différentes bandes à des méthylènes particuliers a pu être confirmée par la préparation de stéroïdes deutérés à des endroits définis ; dans les spectres IR de ces corps, les bandes IR dues à des méthylènes ont disparu ([105]). Voir aussi : ([106-110]).

Pour l'emploi de la spectrographie infrarouge dans le domaine des acides aminés, peptides et protéines, voir LENORMANT ([111]) et SUTHERLAND ([112]).

Identification de substances par les spectres infrarouges. — Les spectres d'absorption infrarouge dans la région de 1.250 à 600 cm^{-1} (la « finger print region ») sont généralement caractéristiques pour un composé donné et permettent une identification précise de deux corps. Nous avons déjà mentionné que, pour de longues chaînes aliphatiques, (acides gras supérieurs) l'identification se heurte à des difficultés par suite du caractère peu détaillé des spectres. Nous avons observé plusieurs cas de substances aliphatiques à longue chaîne, chimiquement nettement différentes, dont les spectres infrarouges étaient pratiquement identiques (ASSELINEAU, GANZ et LEDERER, [113]).

Ce sont surtout des structures cycliques, plus ou moins rigides, qui donnent lieu à des vibrations caractéristiques et, partant, à des spectres infrarouges ayant de nombreuses bandes permettant des caractérisations.

La comparaison de substances synthétiques racémiques avec des substances naturelles optiquement actives doit se faire en solution, car racémiques et corps actifs peuvent avoir, à l'état solide, des spectres IR différents ; en solution cependant, les spectres IR doivent être identiques (voir p. ex. CAMPBELL et RYDON, [114] ; FAVRE et SCHINZ, [115] ; DIETRICH et LEDERER, [96] ; FOWLER et HENBEST, [116]).

TABLEAU I

Bandes d'absorption infrarouge des principales fonctions organiques (compilé par P. DIETRICH)

Hydrocarbures saturés.

$—CH_2—$, $—\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}H$, $CH_3—\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}—$ etc.	3 bandes à 2.850-3.000 cm^{-1}
	1.450 cm^{-1}
	1.350-1.400 cm^{-1}
Longues chaînes aliphatique (à partir de $—(CH_2)_4—$)	710-740 cm^{-1}

Doubles liaisons.

$R—CH=CH_2$	1.642 cm^{-1} et 900-1.000 cm^{-1}
$R—CH=CH—R'$	1.653 cm^{-1} et 700-800 cm^{-1} (*cis*)
	1.653 cm^{-1} et 900-1.000 cm^{-1} (*trans*)
$R_2C=CH_2$ (R, R $\rangle$C=CH$_2$)	1.653 cm^{-1} et 1.100 cm^{-1}
$R—CH=CR_1R_2$	1.675 cm^{-1} et 800-850 cm^{-1}
$R_1R_2C=CR_3R_4$	1.666 cm^{-1}

Si la double liaison est en conjugaison avec un autre groupe non saturé, la bande à 1.650 cm^{-1} est déplacée vers 1.600 cm^{-1}.

Phényle.

Trois bandes à 3.075-3.025 cm^{-1}
1.620-1.610 cm^{-1}
1.500-1.487 cm^{-1}

Un phényle, conjugué avec un groupe insaturé montre en plus une bande à 1.587-1.580 cm^{-1}. Les systèmes benzéniques montrent également des bandes d'absorption entre 700-1.200 cm^{-1} ; ces bandes permettent d'indiquer la substitution du cycle benzénique.

Groupe -OH.

Non associé	3.760-3.350 cm^{-1} (attention : $>$NH a une bande 3.470-3.050 cm^{-1})
Associé	3.330-3.030 cm^{-1} (par exemple : acides)
	2.700-2.500 cm^{-1} (par exemple : β-dicétones et acides à l'état solide).

Les alcools montrent en plus une bande entre 1.050-1.150 cm^{-1} qui permet de préciser leur nature (voir [85]).

Ethers -O-.

Ethers aliphatiques	1.080-1.160 cm^{-1}
Ethers aromatiques	1.170-1.300 cm^{-1}
Epoxydes 1,2	1.200-1.300 cm^{-1}

Carbonyle.

	-CO- isolé	conjugué
Cétones	1.725-1.695 cm^{-1}	1.695-1.665 cm^{-1}
β-dicétones		1.615 cm^{-1}
Aldéhydes	1.755-1.725 cm^{-1}	
Acides	1.755-1.695 cm^{-1}	
Esters	1.755-1.740 cm^{-1}	1.725 cm^{-1}
Chlorures d'acides ...	1.800 cm^{-1}	
Sels d'acides.........	1.588 cm^{-1}	
Acides aminés	1.615-1.563 cm^{-1}	
Amides d'acides	1.665 cm	
γ-lactones	1.770 cm^{-1}	
δ-lactones	1.740 cm^{-1}	

Anhydrides d'acides: deux bandes à 1.850 cm^{-1} et à 1.770 cm^{-1}

Groupe -NH.

3.470-3.050 cm^{-1}

Les amines primaires montrent en plus deux fortes bandes à 1.560-1.640 cm^{-1} et à 720-910 cm^{-1} (large).

III. ANALYSE STRUCTURALE

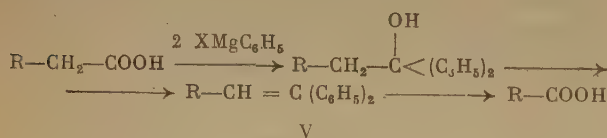
1. Méthodes de dégradation.

L'analyse structurale comporte souvent une première phase de tâtonnement, où l'on essaie de fragmenter la molécule à étudier en morceaux, plus faciles à identifier; généralement, on atteint ce but par les méthodes courantes d'oxydation, d'hydrolyse, etc... Quelquefois on a avantage à simplifier la structure de la molécule par la réduction des doubles liaisons, des carbonyles, par l'élimination des hydroxyles, etc...

Une fois quelques morceaux de la molécule identifiés, on essaie de savoir comment ces morceaux étaient combinés dans la molécule initiale. C'est là qu'interviennent des méthodes de dégradation plus sélectives ; on essaiera d'oxyder ou de réduire spécifiquement telle ou telle fonction, de couper la molécule à un endroit défini. Parmi les nouvelles méthodes, citons : les oxydations par le chromate de *tert.* butyle (Oppenauer et Oberrauch, [117]), par SeO_2 ([118], [119]), les bromurations et introductions de nouvelles doubles liaisons effectuées par le N-bromosuccinimide ([120]), des réductions sélectives par le Ni-Raney ([121]), la modification de la méthode de réduction de Wolff-Kishner (Huang-Minlon, [122]), etc. On trouvera un exposé de ces méthodes dans l'ouvrage récent de Dulou et Peyron ([123]).

Citons encore un peu plus en détail quelques méthodes de dégradation.

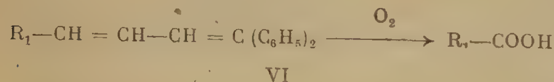
Dégradation de Barbier-Wieland-Miescher. — La méthode de Barbier-Wieland permet la dégradation systématique d'acides et a été beaucoup utilisée dans la chimie des stéroïdes. Elle est illustrée par le schéma suivant :



$$R{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{2\ XMgC_6H_5} R{-}CH_2{-}C(OH)<(C_6H_5)_2 \longrightarrow R{-}CH = C(C_6H_5)_2 \longrightarrow R{-}COOH$$

V

Meystre et Miescher ([124]) ont récemment développé cette méthode pour permettre l'enlèvement de plusieurs carbones à la fois ; ils font agir le bromosuccinimide sur l'hydrocarbure V et introduisent ainsi une nouvelle double liaison en conjugaison avec la première ; l'oxydation de VI détachera trois carbones à la fois. (Voir aussi [125].)



$$R_1{-}CH = CH{-}CH = C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{O_2} R_1{-}COOH$$

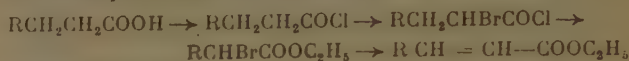
VI

Citons encore deux autres méthodes de dégradations d'acides : celle de Hunsdiecker ([126]) qui consiste à faire agir le brome sur les sels d'argent des acides :



$$RCH_2CH_2COOAg + Br_2 \rightarrow RCH_2CH_2Br + CO_2 \rightarrow RCH = CH_2 \rightarrow RCOOH + CO_2$$

(voir aussi [127], [128]) ; et celle de Hunter et Popjak ([129]) illustrée par les formules suivantes :



$$RCH_2CH_2COOH \rightarrow RCH_2CH_2COCl \rightarrow RCH_2CHBrCOCl \rightarrow RCHBrCOOC_2H_5 \rightarrow RCH = CH{-}COOC_2H_5$$

La fusion de l'ester insaturé par la potasse donne l'acide RCOOH.

Déshydrogénations. — Une méthode de dégradation très utilisée en chimie alicyclique, surtout par Ruzicka et son école, est la déshydrogénation, par le soufre, le sélénium ou le palladium sur charbon (voir la revue de Plattner, [130]). Ces déshydrogénations conduisent généralement à des hydrocarbures polycycliques aromatiques, VII, VIII, ou à des phénols IX, X qui présentent encore plus ou moins exactement la structure cyclique du corps initial (XI).

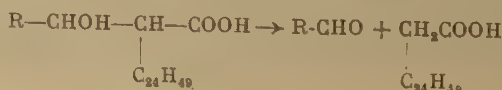
Il faut cependant se méfier des migrations de méthyle et des élargissements et rétrécissements éventuels de cycles. Nous avons montré que l'utilisation de palladium sur charbon *animal* au lieu du charbon *végétal* employé d'habitude, favorise ces migrations de méthyle ([131]).

Les déshydrogénations d'alcaloïdes permettent souvent de saisir des cycles aromatiques azotés (Witkop, [131a]).

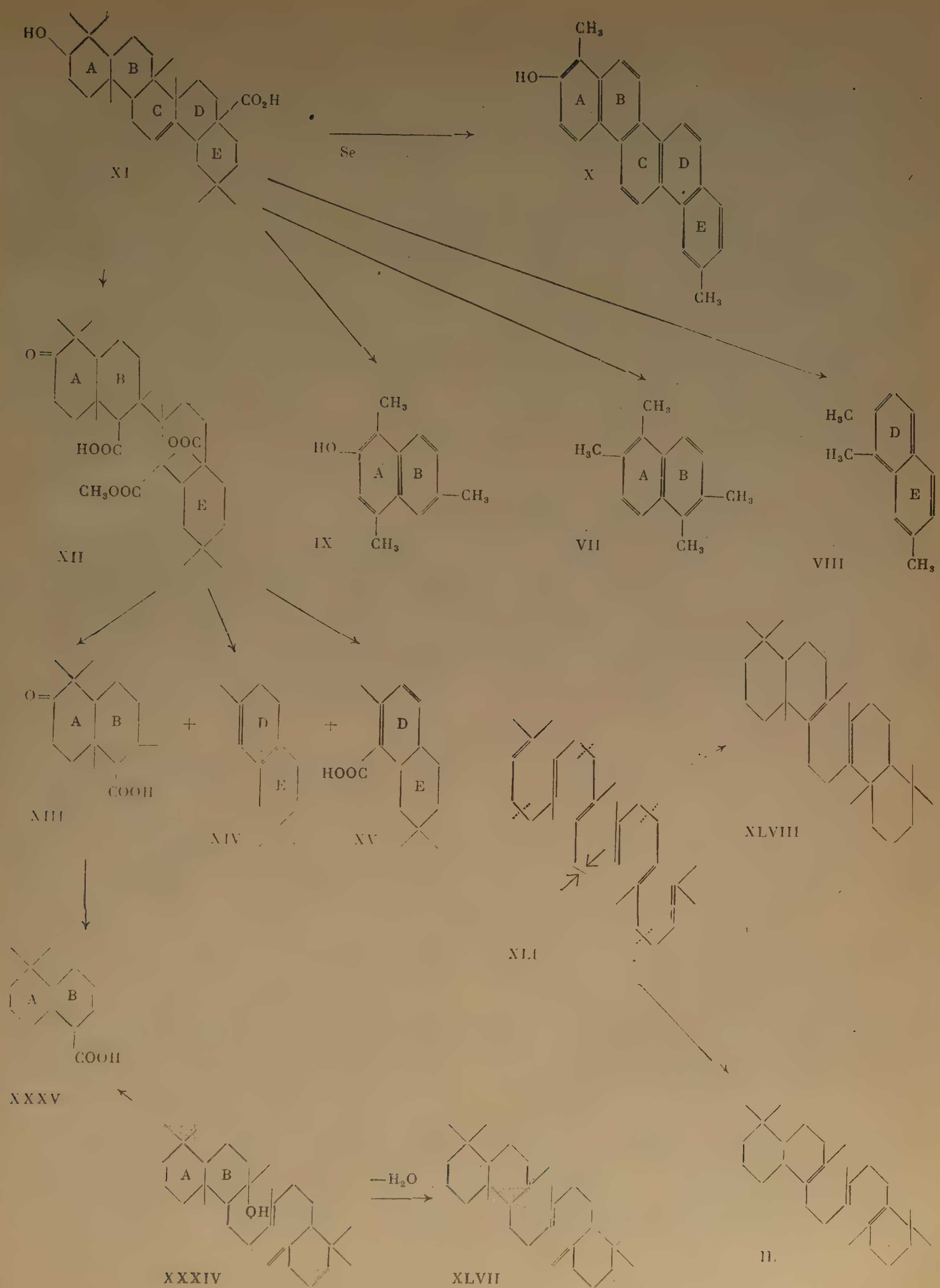
Pyrolyses. — Le chimiste organicien se méfie généralement des pyrolyses à cause des réactions secondaires imprévisibles pouvant se produire à haute température. Citons cependant quelques cas intéressants récents :

Jeger et Ruzicka ([132], [133]) se sont servis d'une réaction de pyrolyse pour l'établissement définitif de la structure des amyrines α et β (triterpènes pentacycliques). Ils ont d'abord ouvert le cycle C de l'acide oléanolique (XI) pour obtenir XII ; la pyrolyse de ce composé donne les composés XIII, XIV et XV qui ont été identifiés de façon indiscutable.

Les acides mycoliques, acides ramifiés, à haut poids moléculaire (environ 1.300) isolés du bacille tuberculeux, se pyrolysent vers 300°, sous vide, en donnant une molécule d'acide hexacosanoïque, $C_{26}H_{52}O_2$ ([134]). Nous avons montré avec Asselineau ([135]) que cette réaction de pyrolyse est due à la présence d'un hydroxyle en β et d'une chaîne latérale $C_{24}H_{49}$ en α du carboxyle des acides mycoliques. La réaction s'effectue de la manière suivante :



$$R{-}CHOH{-}CH(C_{24}H_{49}){-}COOH \rightarrow R{-}CHO + CH_2(C_{24}H_{49})COOH$$



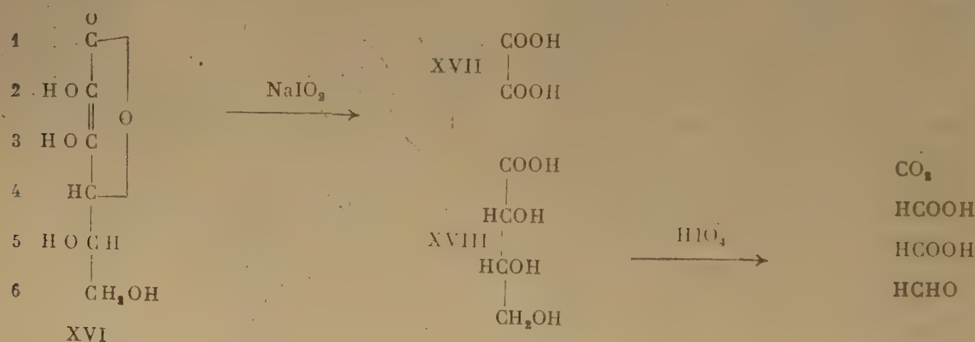
HO
A
B
C
D
CO_2H
E
XI
Se
CH_3
HO
A
B
C
D
E
X
CH_3
O=
A
B
HOOC
OOC
CH_3OOC
E
XII
CH_3
HO
A
B
CH_3
IX
CH_3
CH_3
H_3C
A
B
CH_3
VII
CH_3
H_3C
D
H_3C
E
VIII
CH_3
O=
A
B
COOH
XIII
D
E
XIV
D
HOOC
E
XV
XLI
XLVIII
A
B
COOH
XXXV
A
B
OH
XXXIV
$-H_2O$
XLVII
IL

Nous avons vérifié cette interprétation d'une manière indépendante ([135]) et aussi avec des acides synthétiques α-alcoylés, β-hydroxylés ([136]). Cette réaction de pyrolyse est très précieuse pour la détermination de la structure des acides mycoliques naturels ([137-139], [196]).

Dégradations de substances marquées par des isotopes. — Les biochimistes étudient souvent les mécanismes de biosynthèse à l'aide de substances marquées par des isotopes ; une fois la substance marquée isolée, il s'agira de déterminer exactement l'emplacement du carbone (ou de l'azote) isotopique ; le chimiste se trouve ici devant un problème structural tout à fait nouveau puisqu'il s'agit généralement de substances de structure connue, mais contenant un ou plusieurs atomes isotopiques à des endroits qu'il s'agit de préciser. Il faut donc les dégrader systématiquement, carbone par carbone, pour mesurer la radioactivité de chaque carbone séparément.

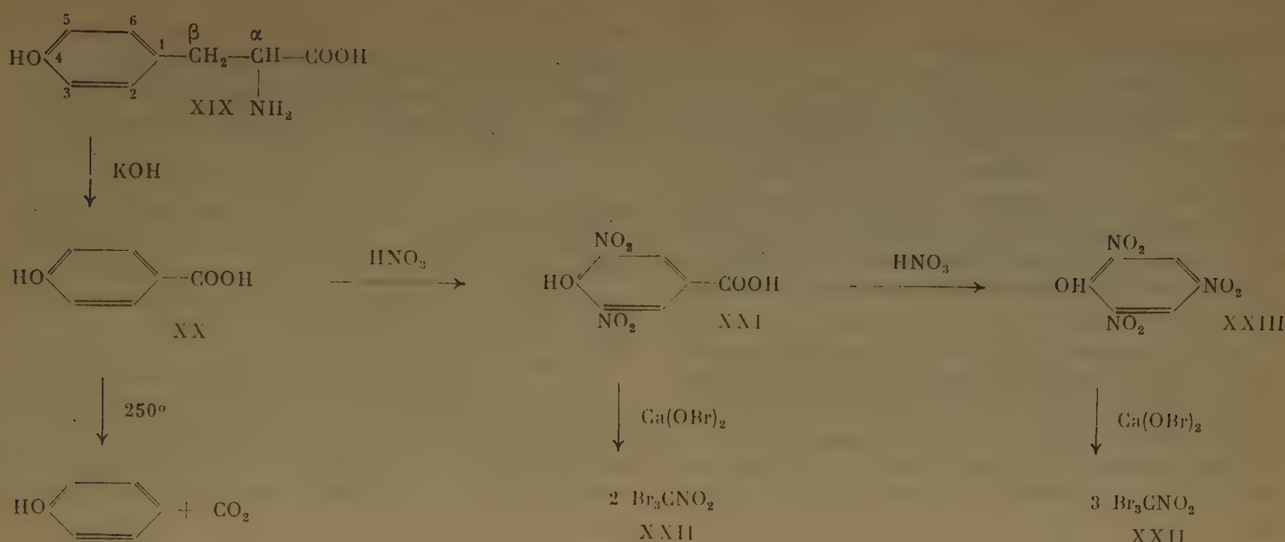
En voici un exemple : King et ses collaborateurs ([140-142]) ont étudié la formation d'acide ascorbique (XVI) à partir de glucose-6-^{14}C ; le glucose marqué est administré à des rats, et l'acide ascorbique isolé de l'urine est dégradé de la manière suivante :

La décarboxylation donne le carbone 1 sous forme de CO_2. L'oxydation par l'hypoiodure de Na clive l'acide ascorbique en acide oxalique (XVII) et acide thréonique (XVIII). La radioactivité totale de l'acide oxalique donnera la somme des activités des carbones 1 et 2 ; on trouvera l'activité du carbone 3 par oxydation de l'acide thréonique (XVIII) par HIO_4 à 0° ; cette réaction donne du CO_2 provenant du carbone 3, deux molécules d'acide formique (carbones 4 et 5) et une molécule de formaldéhyde (carbone 6) ; ce dernier sera précipité par le dimédon, le dérivé brûlé en CO_2, ce qui donnera l'activité du carbone 6 ; le carbone 5 peut être obtenu sous forme d'acide formique par oxydation par le periodate de l'osazone de l'acide ascorbique ; on aura ainsi déterminé séparément et de façon précise l'activité de chaque carbone de l'acide ascorbique.



Citons encore l'exemple suivant : Ehrensvärd et ses collaborateurs ([143]) ont voulu étudier la distribution de ^{13}C et de ^{14}C dans la tyrosine (XIX) obtenue à partir de la levure *Torulopsis* cultivée en présence d'acide acétique contenant ces deux isotopes. Le carboxyle de la tyrosine (XIX) est isolé par l'action de la ninhydrine sur la tyrosine ; l'activité du carbone α est obtenue par voie indirecte : la tyrosine est transformée en acide *p*-hydroxybenzoïque (XX) par fusion alcaline et l'activité totale des 7 atomes de carbone déterminée ; l'activité du carbone α est alors calculée par soustraction : C_α = activité totale des 9 atomes de carbone de la tyrosine, — activité des 7 atomes de carbone de l'acide hydroxybenzoïque — activité du carboxyle. L'activité du carbone β est obtenue par décarboxylation de l'acide *p*-hydroxybenzoïque (XX) par chauffage dans la quinoléine à 250° ; l'autre produit de cette réaction, le phénol est isolé sous forme de tribromophénol et son activité donne l'activité moyenne des 6 atomes du noyau benzénique. Pour obtenir le détail de l'activité de ces carbones, on nitre l'acide *p*-hydroxybenzoïque en acide dinitro-3,5, hydroxy-4-benzoïque (XXI) ; en traitant cette substance avec l'hypobromite de Ca à 40°, il y a rupture du cycle et on isole les carbones 3 et 5 sous forme de bromopicrine (tribromonitrométhane, XXII) ; une nitration vigoureuse de l'acide *p*-hydroxy-benzoïque donne de l'acide picrique (XXIII), d'où l'on obtient les carbones 1, 3 et 5 sous forme de bromopicrine par un nouveau traitement par $Ca(OBr)_2$. La différence $C_{1,3,5}$—$C_{3,5}$ permettra d'obtenir l'activité des carbones 1 et 3 (qui sont équivalents) et ainsi de suite (v. aussi [144]).

Shemin et ses collaborateurs ([145-147]) ont effectué des dégradations analogues avec des porphyrines contenant ^{14}C, Bloch ([148]) a dégradé du cholestérol isotopique, Buchanan ([149]) et Sprinson ([150]) l'acide urique, etc.



2. Analyse vicinale.

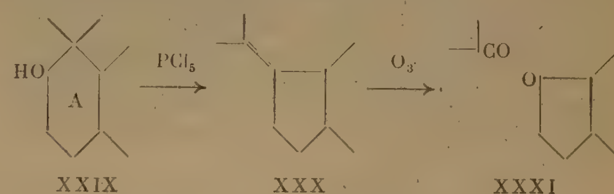
L'analyse vicinale a pour but de reconnaître la structure chimique de l'entourage d'une fonction donnée. C'est souvent une étape indispensable et laborieuse au cours de l'étude de la structure d'une nouvelle substance naturelle. En voici quelques exemples :

Nous voulons connaître le voisinage d'un groupement cétonique dans une substance aliphatique ou alicyclique ; nous la ferons réagir avec l'aldéhyde benzoïque ; si nous obtenons un dérivé benzylidène — CO—C = CH—C_6H_5 ([151]) ou dibenzylidène, nous saurons qu'elle contient, suivant le cas le groupement —CO—CH_2— ou —CH_2—CO—CH_2—.

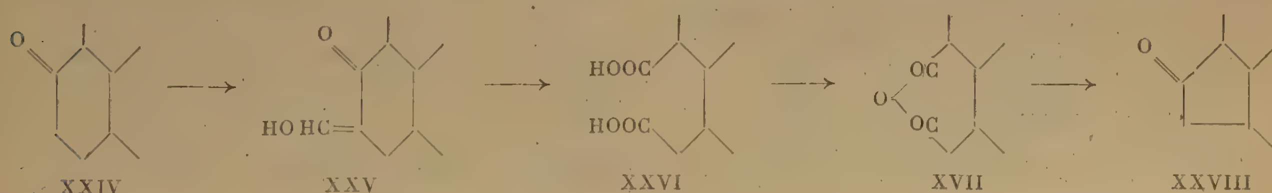
Koller et al. ([152]) ont précisé la position et l'entourage de l'hydroxyle du taraxerol (triterpène $C_{30}H_{48}O$) de la façon suivante : la cétone correspondante (taraxerone, XXIV) réagit avec le formiate d'éthyle en donnant le dérivé oxyméthylénique (XXV) que l'on peut oxyder par H_2O_2 en un acide dicarboxylique $C_{30}H_{48}O_4$ (XXVI) ; l'ébullition de ce dernier dans l'anhydride acétique le transforme en un anhydride (XXVII) que l'on pyrolyse en une cétone $C_{29}H_{46}O$ (XXVIII) ; ces essais permettent de prouver que l'OH du taraxerol se trouve à côté d'un méthylène et dans un cycle ayant au moins 6 atomes de carbone (puisqu'une cyclopentanone ne pourrait pas donner de cétone dans la suite des réactions XXIV-XXVIII).

Prenons le cas d'une substance polycyclique ayant une double liaison inerte ; nous essayerons de l'oxyder par l'acide chromique ; si nous obtenons une cétone α,β-insaturée (spectre UV caractéristique) nous saurons qu'il y a, à côté de cette double liaison un —CH_2— (C=C—CH_2— → —C=C—CO—).

Dans l'étude de la structure du noyau A des triterpènes, Ruzicka, Jeger et leurs collaborateurs ont souvent utilisé une transposition dite « rétropinacolique » pour prouver la présence d'un OH à côté d'un carbone tertiaire ; ils traitent l'alcool XI = XXIX par PCl_5 et obtiennent un hydrocarbure insaturé XXX, dont l'oxydation donne l'acétone et une cétone en C_{27} (XXXI), ([45]).



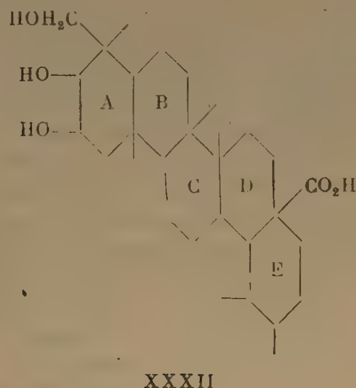
Des oxydations par l'acide chromique ou le SeO_2 permettent souvent l'obtention de systèmes conjugués, par exemple —C=C—CO—CH=CH—CO— ou autres, ayant des spectres ultraviolets caractéristiques et donnant ainsi des renseignements sur la structure de plusieurs carbones à la fois (v. Jeger, [133]).



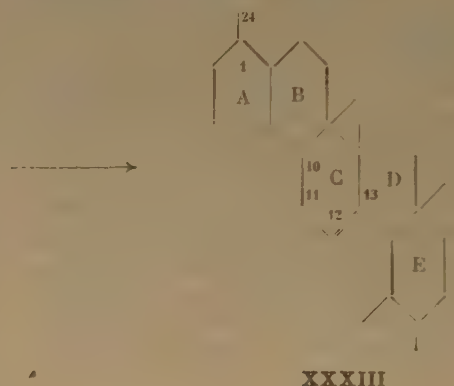
3. Etablissement de corrélations.

Dans l'étude de la structure de substances naturelles complexes, on essaie de déterminer le squelette de carbone par des simplifications successives de la molécule et par l'élimination des fonctions. On arrive ainsi souvent à des hydrocarbures déjà connus ; cette méthode est fréquemment employée en chimie alicyclique, en particulier pour la détermination de la structure des triterpènes (voir la revue de JEGER [133]).

Dans notre laboratoire, Mme J. POLONSKY a transformé l'acide asiatique, $C_{30}H_{48}O_5$, (XXXII) aglycone d'un hétéroside naturel, en l'hydrocarbure nor-α amyrène, $C_{29}H_{48}$, (XXXIII) par élimination successive des trois hydroxyles et du carboxyle et a ainsi pu établir tout le squelette carboné de l'acide asiatique ([153]).



XXXII



XXXIII

Citons encore les travaux sur des alcaloïdes, dans lesquels la présence d'un système stéroïdique a été prouvée par l'obtention de dérivés stéroïdiques connus, après dégradation, par exemple : 5-allopregnane à partir de la conessine (HAWORTH et coll. [154]), tigogénine-lactone à partir de la tomatidine (KUHN et LÖW ([155]).

Quelquefois l'obtention d'une même substance à partir de deux corps naturels différents permet de jeter un pont entre deux groupes de composés naturels. C'est ainsi par exemple que nous avons montré avec JEGER et RUZICKA ([156]) que la structure et la configuration des noyaux A et B des triterpènes de plantes, du triterpène animal ambréine (XXXIV) et de nombreux diterpènes de plantes étaient identiques ; ceci a été prouvé par l'obtention du même acide $C_{15}H_{26}O_2$ (XXXV), à partir de l'ambréine (XXXIV) et de l'acide oléanolique (XI).

4. La méthode des différences de rotation moléculaire.

Cette méthode est basée sur la « règle de déplacement » formulée en 1933 par FREUDENBERG ([157]), d'après laquelle la rotation de substances analogues subissant la même transformation chimique est déplacée dans le même sens. Ainsi, par exemple, la rotation de tous les α-hydroxy-acides de configura-



tion HC—OH subit un déplacement vers la droite quand on les transforme en amides (acide lactique $[\alpha]_D = -3°$, amide $[\alpha]_D = +20°$, etc.).

Après des observations préliminaires de CALLOW et YOUNG ([158]) et de WALLIS et collaborateurs ([159]), c'est surtout BARTON ([160]) qui a développé la méthode dite des « différences de rotation moléculaire » et son application à la détermination de structures de stéroïdes et de triterpènes.

La rotation moléculaire, M_D, est définie comme suit :

$$M_D = [\alpha]_D \times \frac{\text{Poids moléculaire}}{100}$$

Examinons maintenant le tableau II de BARTON ([160]) concernant les rotations moléculaires de stérols insaturés (sténols). Dans ce tableau, $\Delta^{Ac} = M_D$ de l'acétate—M_D du stérol ; $\Delta^{Bz} = M_D$ du benzoate—M_D du stérol ; $\Delta^{cet.} = M_D$ de la cétone—M_D du stérol.

TABLEAU II

Effet de doubles liaisons sur les valeurs de M_D pour des dérivés de 3-hydroxy-stérols (d'après BARTON)

Composé	M_D (du dérivé)—M_D (du stérol) Δ^{Ac}	Δ^{Bz}	$\Delta^{Cét.}$
Stanol	— 34 ± 11	+ 2 ± 3	+ 73 ± 9
Δ^5-sténol	— 35 ± 16	+ 81 ± 16	+ 124
Δ^7-sténol	— 15 ± 15	+ 20 ± 14	(+ 90)
Δ^8-sténol	— 46,5 ± 1	+ 11,5 ± 3,5	
$\Delta^{8(14)}$-sténol ...	— 40 ± 17	— 42 ± 1	+ 75
Δ^{14}-sténol	— 35 ± 6	+ 30 ± 21	+ 73
$\Delta^{5.7}$-stadiénol .	+ 120 ± 43	+ 185 ± 15	

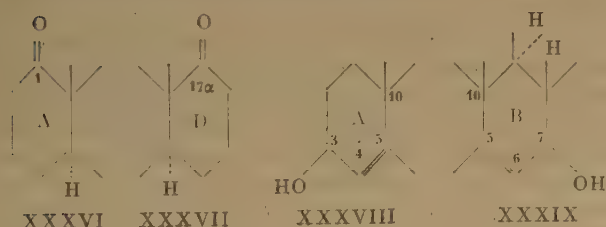
On voit, par exemple, que les Δ^5-sténols diffèrent très nettement du stanol (stérol saturé) par la valeur très forte de Δ^{Bz}, que les Δ^5 et Δ^7 sténols diffèrent nettement les uns des autres par les valeurs de Δ^{Bz} et que les $\Delta^{8(14)}$ sténols sont caractérisés par la valeur négative de leur Δ^{Bz} etc.

Les valeurs moyennes de ces différents Δ sont donc caractéristiques pour un type de sténol donné et BARTON a pu ainsi les utiliser pour la détermination de structures de stérols, d'hormones stéroïdes ([161]), d'acides biliaires ([162]), etc. On trouvera un exposé détaillé de ces travaux dans le livre de FIESER et FIESER ([50], p. 206-219).

BARTON et JONES ([163]) ont étendu la méthode des différences de rotation moléculaire aux triterpènes.

En comparant des stéroïdes, ne différant que par la configuration à un seul carbone, on peut établir la contribution de chaque carbone asymétrique à la rotation moléculaire (FIESER et FIESER [50]).

KLYNE ([164]) a récemment montré que l'on pouvait calculer les contributions à la rotation moléculaire, non seulement de centres asymétriques isolés, mais de cycles entiers. KLYNE appelle « noyaux terminaux » les noyaux A et D des stérols et montre que la contribution d'un noyau terminal à la rotation moléculaire est — en première approximation — indépendante de la nature du reste de la molécule, et que les contributions à la rotation des deux formes énantiomères d'une unité terminale sont de signe contraire et généralement de même grandeur. En voici un exemple : le Δ (CO) (*) pour un céto-1 stéroïde (XXXVI) est + 67° ; pour son énantiomère, le céto-17 α-homostéroïde (XXXVII), le Δ (CO) est — 153°. De même les 3β-hydroxystéroïdes (XXXVIII) sont énantiomères des 7β-hydroxystéroïdes (XXXIX) et ont des Δ de signe contraire.



XXXVI XXXVII XXXVIII XXXIX

On voit que l'on peut ainsi comparer les configurations des cycles respectifs de stéroïdes et de triterpènes, en étudiant les différences de rotation moléculaire provoquées par exemple par le passage de l'hydrocarbure à l'alcool, à l'acétate, à une cétone ou à l'hydrocarbure insaturé.

(*) Δ (CO) = M_D de la cétone moins M_D de l'hydrocarbure correspondant.

Pour d'autres applications de la méthode des différences de rotation moléculaire, voir ([165-169]).

5. Détermination de structures organiques à l'aide des rayons X.

La cristallographie aux rayons X faisant l'objet d'un exposé particulier (GRISONS [170]), nous voudrions seulement indiquer rapidement quelques résultats obtenus avec des molécules organiques complexes.

Dans le domaine des substances aliphatiques à longue chaîne, acides gras en particulier, la méthode de TRILLAT ([171]) d'orientation des acides gras sur lame de plomb permet des mesures précises de la diffraction des rayons X et nous a rendu de grands services pour l'identification d'acides gras normaux supérieurs (de C_{16} à C_{26}) obtenus par dégradation d'acides ramifiés d'origine bactérienne ([190]).

Les succès les plus spectaculaires de la cristallographie aux rayons X se rapportent à la détermination de structures de substances organiques complexes, comme les stérols ([172-174]), la strychnine, la pénicilline ([175]). On trouvera des détails sur ces travaux dans la revue de CROWFOOT-HODGKIN ([176]). Rappelons que cet auteur a pu définitivement établir la formule de la pénicilline ([175]) avec un cycle β lactame, à un moment où la formule oxazolonique avait encore de nombreux défenseurs. Un travail récent de CURTIS et al. ([177]) sur le diagramme aux rayons X du lanostérol-iodoacétate a permis de choisir entre deux possibilités pour le point de fixation de la chaîne latérale et concorde ainsi avec le travail ultérieur de JEGER et RUZICKA ([178]).

PÉRUTZ ([179]) a résumé récemment la contribution de la cristallographie à nos connaissances de la structure des peptides et des protéines ; on y trouvera notamment un exposé des théories de PAULING et COREY ([180]) sur les hélices protéiniques.

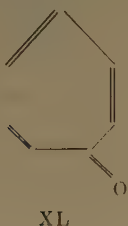
BIJVOET et al. ([181]) ont pu déterminer la *configuration absolue* de composés organiques grâce aux rayons X ; ils ont trouvé que la configuration absolue du D-glyceraldéhyde correspondait à celle choisie arbitrairement par E. FISCHER, résultat auquel était arrivé KUHN ([182]) en 1935 en se basant sur des considérations théoriques.

6. Rôle de considérations biochimiques dans l'établissement de structures de substances naturelles.

Malgré l'immense variété des structures des substances naturelles, la plupart d'entre elles peuvent être groupées et classées dans de grandes catégories (mono-, di-, triterpènes, flavonoïdes, porphyrines, ptérines, peptides, etc.). Quand on a isolé une substance naturelle nouvelle, on cherchera donc d'abord à la classer dans un de ces grands groupes de substan-

ces ; dans ce cas, la suite du travail sera largement facilitée.

Il est vrai que la nature réserve encore au chimiste la surprise de nombreuses structures nouvelles ; rappelons la découverte récente de tout un groupe de substances naturelles, les tropolones, dérivés de la cycloheptatriénone (XL), dont DEWAR ([183]) avait

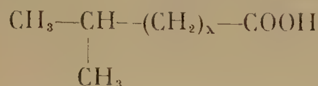


XL

prédit l'existence et le caractère aromatique à la suite de considérations théoriques (voir les revues ([184], [185]) ; rappelons aussi la découverte de la chloromycétine qui, avec ses groupes p-nitro et dichloroacétique, constitue une double surprise, puisque ni l'un ni l'autre n'avaient encore été trouvés dans la nature ; de nombreux antibiotiques présentent d'ailleurs des structures entièrement nouvelles : pénicilline, streptomycine, auréomycine, gliotoxine, etc... La vitamine B_{12}, ou cobalamine, première substance cristallisée naturelle dans laquelle on ait trouvé du cobalt, est également à mentionner ici.

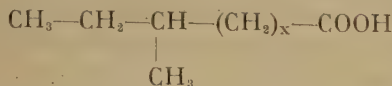
Chacun des grands groupes de substances naturelles a ses lois de structure propres, que l'on peut mettre en relation avec les réactions de biosynthèse utilisées par les organismes vivants. En voici quelques exemples :

Acides gras ramifiés. — Au cours des dernières années, un certain nombre d'acides gras naturels ramifiés ont été découverts ; dans la graisse de laine par exemple, il y a deux séries d'acides gras portant un méthyle latéral : les « iso-acides »



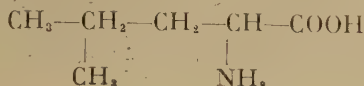
$$CH_3—CH(CH_3)—(CH_2)_x—COOH$$

et les « anté-iso-acides » (WEITKAMP, [186]) ;



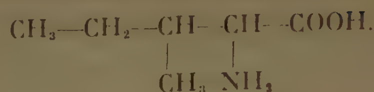
$$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—(CH_2)_x—COOH$$

il est tentant de penser que les premiers se forment par la prolongation de la chaîne de la leucine



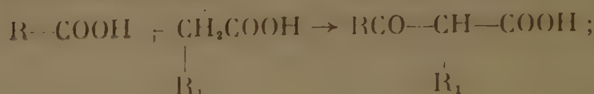
$$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$$

les seconds à partir de l'isoleucine



$$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH.$$

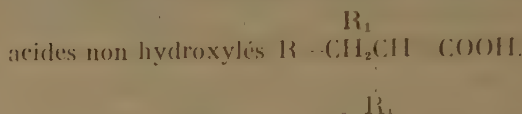
La biosynthèse d'acides gras ramifiés d'origine bactérienne semble s'effectuer par la condensation de deux ou plusieurs molécules d'acides gras « selon CLAISEN », c'est-à-dire par la condensation du carboxyle d'un acide gras normal sur le carbone α d'une autre molécule



$$R—COOH + CH(R_1)H—COOH \rightarrow RCO—CH(R_1)—COOH ;$$

la réduction du carbonyle peut conduire à des β-hydroxy-acides, $RCHOH—CH(R_1)—COOH$, ou à des acides non hydroxylés $R—CH_2CH(R_1)—COOH$.

POLGAR et ROBINSON ([187]) ont émis cette hypothèse pour l'acide mycolipénique, pour lequel ils avaient établi la formule :



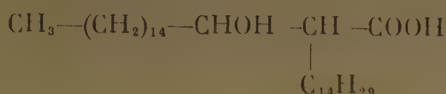
$$CH_3(CH_2)_{16}—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_3)—CH{=}C(CH_3)—COOH$$

on voit que cette molécule pourrait être formée par la condensation d'une molécule d'acide stéarique avec trois molécules d'acide propionique. Nous avions déjà émis une hypothèse analogue à un moment où la structure exacte de cet acide n'était pas connue ([188]). La formule légèrement différente de CASON et SUMRELL ([189]), qui ne tient pas compte de ces considérations biochimiques, s'est révélée être inexacte.

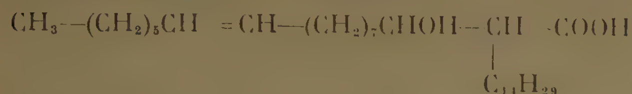
Les acides mycoliques des mycobactéries ont un poids moléculaire de 1300 et environ 88 atomes de carbone ; nous avons émis l'hypothèse qu'ils sont formés par la condensation, selon CLAISEN de quatre molécules d'acides gras : probablement de deux molécules d'acide hexacosanoïque et de deux molécules d'acide stéarique ($2 \times 26 + 2 \times 18 = 88$) : cette hypothèse nous a grandement facilité l'établissement des structures de ces acides (ASSELINEAU et LEDERER, [190-192]). Les acides mycoloniques (acides mycoliques cétoniques) isolés du bacille tuberculeux ([193], [194]) pourraient être les intermédiaires cétoniques prévus par cette hypothèse.

Le bacille diphtérique contient une forte proportion d'acide palmitique, $C_{16}H_{32}O_2$ et d'acide palmitoléique, $C_{16}H_{30}O_2$, (acide hexadécène-9 oïque) ; or, PUDLES ([195]) vient d'isoler du bacille diphtérique deux

acides ramifiés, hydroxylés, l'un l'acide coryno-mycolique, $C_{32}H_{64}O_3$,



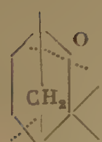
que l'on peut synthétiser *in vitro* à partir de deux molécules d'acide palmitique ([136]), et l'autre, l'acide coryno-mycolénique, $C_{32}H_{62}O_3$, ([196])



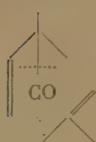
qui pourrait se former à partir d'une molécule d'acide palmitique et d'une molécule d'acide palmitoléique. D'après des recherches inédites de PUDLES, les cétoesters qui seraient les précurseurs des acides hydroxylés existeraient aussi dans le bacille.

Règle isoprénique. — La règle isoprénique, énoncée déjà à la fin du dernier siècle par WALLACH, et utilisée avec grand succès par RUZICKA ([197]) dans ses travaux classiques sur les sesqui-, di- et triterpènes, s'applique à un très grand nombre de substances naturelles. D'après cette règle, les terpènes (substances à dix atomes de carbone), les sesquiterpènes (quinze atomes de carbone), les diterpènes (C_{20}), les triterpènes (C_{30}) et les tétraterpènes ou caroténoïdes (C_{40}) sont formés par la réunion de plusieurs molécules d'isoprène $CH_2{=}C{-}CH{=}CH_2$. L'enchaîne-

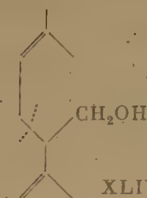




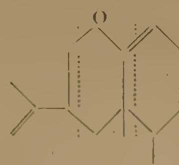
XLII



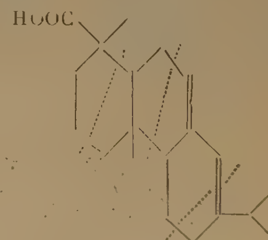
XLIII



XLIV

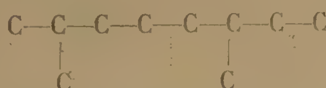


XLV



XLVI

ment régulier « tête sur queue » de deux molécules d'isoprène donne une chaîne aliphatique,



dont la cyclisation conduit aux divers terpènes mono-, bi- ou tricycliques. Les sesquiterpènes se composent de trois chaînons d'isoprène, les diterpènes de quatre, etc. On voit que ces chaînes polyisopréniques régulières contiennent un groupe méthyle sur 5 carbones et que les carbones portant les groupes méthyles sont séparés par trois carbones non méthylés.

Certains polyterpènes sont formés par la réunion de deux chaînes régulières ; le squalène, par exemple, hydrocarbure $C_{30}H_{50}$ (XLI) peut être considéré comme formé par la réunion de deux molécules de farnésène, $C_{15}H_{26}$ (*) ; ces polyterpènes ont ainsi au milieu de leur chaîne *quatre* atomes de carbone entre deux carbones portant des méthyles. Le grand groupe des caroténoïdes naturels, pigments ayant de 20 à 40 atomes de carbone est bâti sur ce modèle (KARRER et JUCKER, [198]).

On trouve des chaînes latérales isopréniques dans un grand nombre d'autres substances naturelles (vitamines E et K, coumarines, etc.).

On ne connaît pas encore exactement la substance naturelle à partir de laquelle les organismes vivants synthétisent les substances isopréniques ; la règle isoprénique a néanmoins joué un très grand rôle dans l'établissement des structures d'un nombre important de substances naturelles.

En fait, on connaît parmi les mono-, sesqui- et diterpènes très peu de substances à chaîne isoprénique irrégulière : parmi les monoterpènes la fenchone (XLII), l'artémisiacétone (XLIII) ([201]), le lavandulol (XLIV),([199], [200]) ; parmi les sesquiterpènes l'érémophilone (XLV) ([202]), parmi les diterpènes l'acide abiétique (XLVI).

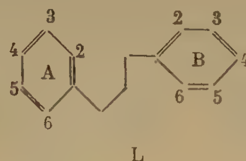
Les formules des *stéroïdes* ne peuvent pas être découpées entièrement en unités d'isoprène ; récemment, JEGER et RUZICKA ([178]) ont classé le lanostadiénol, $C_{30}H_{48}O$, de la graisse de laine dans le groupe des stéroïdes et non comme jusqu'ici dans celui des triterpènes, car sa molécule, maintenant entièrement

(*) Les lignes pointillées dans la formule XLI indiquent la jonction des restes d'isoprène ; la double flèche indique la jonction des deux molécules de farnésène.

connue, contient le squelette du cyclopentano-perhydrophénanthrène et ne correspond pas à la règle isoprénique.

La déshydratation de l'*ambréine* (XXXIV), substance principale de l'ambre gris, donne un hydrocarbure tricyclique $C_{30}H_{50}$ (XLVII) à trois doubles liaisons ; ceci nous a fait envisager un rapport avec le squalène (XLI), hydrocarbure aliphatique $C_{30}H_{50}$, très répandu dans la nature [203]. HEILBRON, KAMM et OWENS [204] avaient déjà décrit un tétracyclosqualène, auquel RUZICKA et HOSKING [205] avaient attribué la formule (XLVIII) ; nous avons alors supposé que l'ambréine pourrait être dérivé d'un tricyclosqualène de formule (IL). L'hydroxyle de l'ambréine devait être à l'endroit d'une des doubles liaisons du tricyclosqualène, et la coupure oxydative en lactone C_{17} et en cétone C_{13} devait s'effectuer au niveau de l'autre double liaison. Nous sommes ainsi arrivés au squelette exact de carbone de l'ambréine [203], tandis que RUZICKA, négligeant des considérations biochimiques, a proposé successivement deux différentes formules de l'ambréine, dans lesquelles les groupes méthyle se trouvaient à des endroits différents (RUZICKA et LARDON, [206]).

Flavonoïdes. — GEISSMANN et HINREINER [207] ont récemment examiné en détail les théories de la biogénèse des substances flavonoïdes ; résumant les caractères structuraux des substances naturelles ayant le noyau fondamental (L) des flavones, flavanes, anthocyanines, etc..., ces auteurs ont établi des règles qui facilitent l'établissement des structures de substances nouvelles (p. ex. : on ne connaît pas de substance hydroxylée simultanément sur B_2 et B_6 ; dans les anthocyanes, l'OH en B_4 n'est jamais méthylé, ni glycosidé, etc.).



L

Alcaloïdes. — C'est dans le domaine des alcaloïdes que les hypothèses de biosynthèse ont été le plus développées et ont conduit aux résultats les plus remarquables. ROBINSON [208] et SCHÖPF [209] avaient déjà montré il y a fort longtemps que beaucoup d'alcaloïdes pouvaient être considérés comme formés par la condensation d'une amine dérivée d'un acide aminé, avec un aldéhyde (souvent dérivé lui aussi d'un acide aminé). Dans le cas de la yohimbine (LIV), HAHN [210] avait pensé que le tryptophane (LI) (ou l'amine correspondante, la tryptamine) pourrait se condenser avec l'aldéhyde hydroxy-3 phénylacétique dérivé de l'acide aminé (LII) et avec du formaldéhyde pour donner (LIII) (suivant A) qui aurait le squelette carboné de la yohimbine (LIV).

WOODWARD [211] a montré en 1948 qu'étant donné la réactivité du carbone β du noyau indole de la tryptamine, on pouvait admettre un autre mode de condensation (B) : une molécule de tryptamine se condenserait avec l'aldéhyde dihydroxy-3,4 phénylacétique, puis avec le formol et donnerait la structure LV. Il y aurait ensuite une coupure oxydative du noyau benzénique dihydroxylé (suivant la ligne pointillée) et condensation de l'azote indolique avec une molécule d'acide acétique pour donner la structure de la strychnine LVI. ROBINSON [212] a rapidement appliqué cette hypothèse à la chimie de l'émétine.

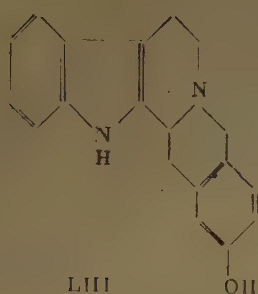
GOUTAREL, JANOT, PRELOG et TAYLOR [213, 214] ont montré ensuite qu'un troisième mode (C) de condensation de la tryptamine dérivée du tryptophane (LI) avec l'hydroxy-3-phénylalanine (LII) pouvait conduire à LVII et, d'après le même principe de rupture oxydative d'un noyau dihydroxy-benzénique, aux alcaloïdes cinchonine (LVIII) et cinchonamine (LIX).

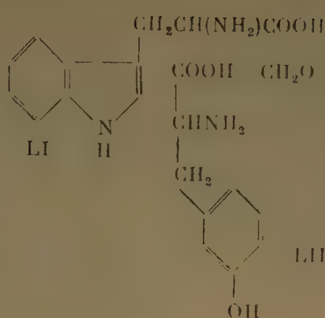
Il est évident qu'en cherchant à établir les structures de nouveaux alcaloïdes, on aura tout intérêt à tenir compte de ces hypothèses de biosynthèse pour choisir entre plusieurs formules possibles (voir ROBINSON, [215]).

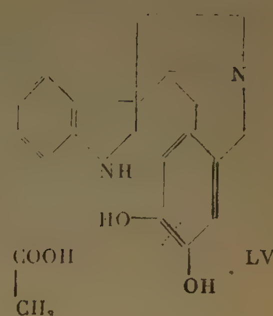
7. Détermination de structures par des activités biologiques spécifiques.

Certaines propriétés biologiques de substances chimiques sont si étroitement liées à des structures chimiques définies, qu'il est possible de les déterminer par la mesure de l'activité biologique en question.

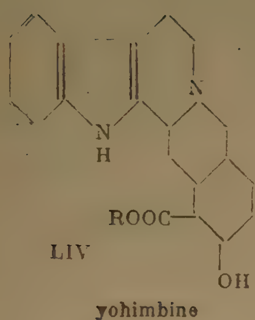
Un cas particulièrement net est celui de la *vitamine A* (LX) ; on connaît parmi les caroténoïdes, plusieurs substances qui ont une activité de provitamine A, c'est-à-dire qui peuvent être transformées en vitamine A dans l'organisme animal ; pour qu'un corps ait l'activité biologique caractéristique de la vitamine A (LX) (l'action sur la croissance de rats carencés en vitamine A, guérison de la xérophtalmie, etc.), il doit posséder dans sa molécule la structure complète de la vitamine A, sauf son hydroxyle, c'est-à-dire un noyau de β-ionone avec la chaîne latérale insaturée et méthylée telle qu'elle est présente dans la vitamine A. On ne connaît à l'heure actuelle aucune exception certaine à cette règle ; le moindre déplacement d'une double liaison (en position α p. ex.), l'ouverture du cycle (lycopène), la présence d'un —OH sur le cycle (zéaxanthine), détruisent



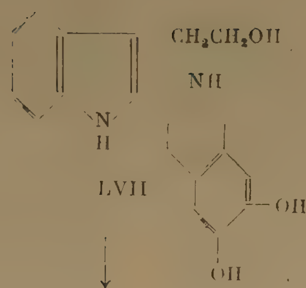


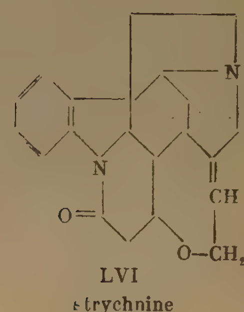


C

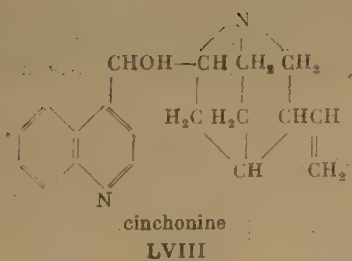


yohimbine

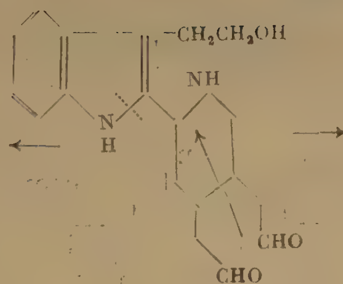


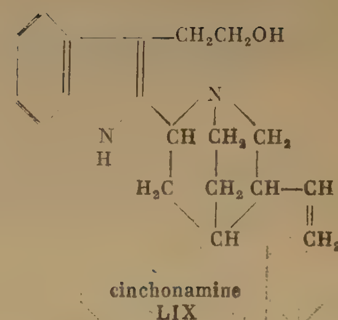


LVI
strychnine



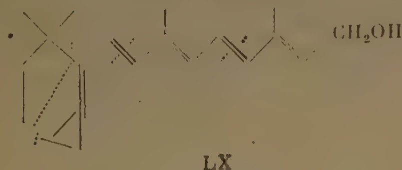
cinchonine
LVIII





cinchonamine
LIX

complètement l'activité provitaminique A (ZECHMEISTER, [216]). Seules quelques isoméries *cis-trans* des doubles liaisons sont permises, mais le départ de la structure tout-*trans* entraîne toujours une forte baisse de l'activité biologique. De même une deuxième double liaison dans le noyau d'ionone, conjuguée avec la première, telle qu'elle est présente dans la vitamine A_2 (JONES, [217]) des huiles de foie de poissons d'eau douce ([218-220]) réduit l'activité biologique à environ 30 % de celle de la vitamine A_1 (SHANTZ, [221]).



LX

L'activité provitaminique d'un caroténoïde est ainsi la preuve de l'existence dans sa molécule du squelette carboné de la vitamine A (LX) ; voir le cas de l'échinénone (LEDERER et MOORE, [222]) et de la torularhodine (KARRER, [223]).

Nous ne pouvons pas traiter ici des spécificités d'activité des autres vitamines qui sont souvent beaucoup moins marquées, ou des hormones qui le sont souvent très peu (exemple : l'activité œstrogène qui est manifestée par des centaines de substances très diverses ; HOREAU, [224]). Il est évident que la détermination de la structure d'un corps nouveau pourra être facilitée quelquefois par la connaissance de son activité biologique (voir le livre de SEXTON, [225]).

Rappelons encore que les biochimistes connaissent actuellement toute une série de dosages microbiologiques permettant de doser spécifiquement et quantitativement des vitamines du groupe B et des acides aminés ; on se sert le plus souvent de mutants artificiels pour lesquels la substance à doser est un facteur de croissance indispensable, (voir [226]).

IV. ANALYSE STÉRÉOCHIMIQUE

La détermination de la configuration stérique des substances n'a pas seulement un intérêt académique ; son importance provient surtout de l'activité biologique de ces substances. Souvent, en effet, parmi un grand nombre de stéréoisomères possibles, un seul — généralement celui que la nature produit — a une activité biologique. Ceci est dû à la spécificité stérique des enzymes qui participent à la synthèse des substances naturelles et sur lesquels se fixent ensuite les substances actives, comme groupements prosthétiques ou comme inhibiteurs.

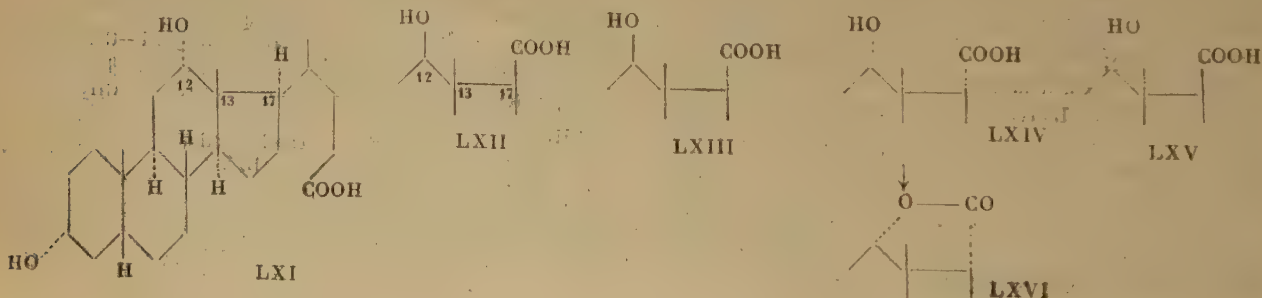
Les méthodes employées dans l'analyse stéréochimique sont très variées ; quelques-unes des méthodes physicochimiques mentionnées dans le chapitre précédent donnent aussi des renseignements stéréochimiques.

On se sert quelquefois, dans l'analyse stéréochimique, de réactions d'élimination ou d'addition stéréospécifiques : c'est ainsi, par exemple, que les halogènes, les acides hypohalogéneux, l'acide performique, s'additionnent à des doubles liaisons surtout en *trans*, tandis que le permanganate alcalin, l'OsO_4 en présence d'H_2O_2 hydroxylent surtout en *cis* (voir p. ex. CROMBIE, [63]).

Souvent on obtient des renseignements sur la position dans l'espace de certaines fonctions par l'étude de vitesses de réaction (estérifications, hydrolyses) ou par la formation de dérivés cycliques. En voici un exemple : il s'agit de la configuration relative des substituants aux carbones 12, 13 et 17 de l'acide désoxycholique (LXI). Pour résoudre ce problème, SORKIN et REICHSTEIN ([227]) ont préparé les quatre acides étio-désoxycholiques (LXII à LXV) (*); l'examen de modèles moléculaires (**) montre qu'un seul de ces acides doit pouvoir donner une lactone : celui dans lequel l'OH et le COOH se trouvent du même côté (en-dessous du plan), et en *trans* par rapport au méthyle (LXIV) ; et, en effet, parmi les quatre acides, un seul se lactonise facilement ; (en LXVI) il doit avoir la configuration (LXIV) ; or,

(*) Le préfixe « étio » désigne dans la chimie des stéroïdes, les substances dépourvues de chaîne latérale ; on les prépare souvent pas la dégradation de BARBIER-WIELAND.

(**) Notons en passant le grand progrès que constituent, pour l'étude de questions stéréochimiques, les modèles moléculaires d'après MAGAT-STUART, par rapport aux anciens modèles.



cet acide avait été obtenu par isomérisation alcaline au carbone 17 de l'acide étio-désoxycholique dérivé de l'acide désoxycholique naturel ; l'acide désoxycholique a donc la configuration (LXI).

Barton ([228]) a montré que certaines réactions pyrolytiques conduisant à la formation d'oléfines, comme la décomposition thermique de chlorures d'alcoyle, de méthylxanthates, ou de benzoates d'alcools terpéniques ou stéroïdiques, se font avec élimination *cis* de deux substituants voisins. Barton pense que ces réactions passent par un stade intermédiaire dans lequel les quatre atomes qui participent à la réaction se trouvent dans un plan, ce qui n'est évidemment réalisable qu'avec des dérivés *cis*.

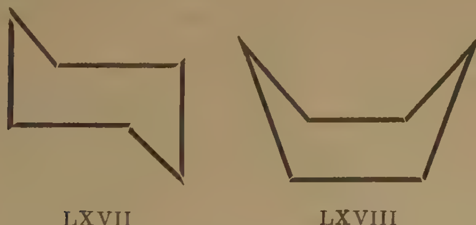
Barton ([230]) a encore récemment souligné l'importance de la position de quatre atomes dans le même plan pour d'autres réactions, en particulier la transposition rétropinacolique (XXIX→XXX).

Ce principe de l'élimination *cis* au cours des décompositions thermiques permet ainsi de déterminer des configurations stériques, au même titre que les éliminations *trans* bien connues, qui se produisent au cours de réactions ioniques (p. ex. déshydratations d'alcools cycliques, voir Vavon et Barbier, [229]).

Nous examinerons maintenant un peu plus en détail deux séries de travaux dont s'est récemment enrichie la stéréochimie.

1. Analyse de la conformation de cycles.

Les constellations du cyclohexane. — Les travaux de Hassel ([231-233]), de Rasmussen ([234]) et de Pitzer ([235]), utilisant des mesures de diffraction électronique, et de spectres Raman et infrarouges ont montré que le noyau du cyclohexane existe de préférence sous la forme « chaise » (LXVII) (et non sous la forme « bateau », LXVIII) ; dans la forme « chaise », chaque carbone peut porter deux substituants différant par la direction de leur liaison :



LXVII LXVIII

1° *Substituants polaires* ayant la liaison approximativement perpendiculaire aux deux parallèles déterminés par les carbones du cycle ; on les désigne comme *nord-polaires* quand ils se trouvent au-dessus, comme *sud-polaires* quand ils se trouvent en dessous de ces plans.

Substituants équatoriaux ayant la liaison approximativement parallèle aux plans des carbones.

Une forme « chaise » telle que (LXIX) peut se convertir en une autre forme « chaise » (LXX) (fig. 4) en passant par un arrangement intermédiaire, comportant une tension. Les substituants polaires se transforment ainsi en substituants équatoriaux et inversement. On appelle *constellations* (*) ces structures interconvertibles.

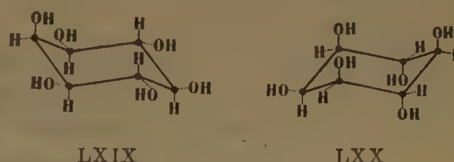


Fig. 4. — Constellations des inositols (Posternak et Reymond, [242]). Les liaisons des H ou OH polaires sont en traits pleins, celles des H ou OH équatoriaux en pointillé.

Beckett, Pitzer et Spitzer ([235]) ont montré que les substituants du cyclohexane ont tendance à se mettre en position équatoriale, celle-ci étant moins riche en énergie que la position polaire. D'après Magasanik et Chargaff ([236-238]) il en est de même des cyclitols, dont la constellation préférentielle serait celle qui contient le nombre minimum d'hydroxyles polaires.

Barton ([239]) a montré dans un travail important que l'on pouvait établir une relation entre la réactivité ou la stabilité d'un substituant dans une position donnée du squelette stéroïde et son existence sous forme polaire ou équatoriale. Les conformations préférentielles des stéroïdes sont celles qui ont le nombre maximum de cycles sous forme « chaise » (**). Celle de la figure 5 est en accord avec les mesures cristallographiques de Carlisle et Crowfoot ([172]) sur l'iodure de cholestéryle. Barton résume ainsi les trois aspects les plus importants de l'existence de liaisons polaires et équatoriales :

1° Un substituant dans une position donnée du squelette stéroïde est généralement thermodynamiquement plus stable sous forme équatoriale ; c'est

(*) Les termes « conformation » ou « constellation » désignent des arrangements d'atomes dans l'espace produits par rotation autour de liaisons -C-C- et ne comportant pas de tension. Dans des corps cycliques surtout, certaines conformations deviennent — pour des raisons stériques — plus stables que d'autres.

(**) Les noyaux A, B et C.

ainsi que le cholestanol -3, β est plus stable que le cholestanol-3, α et le coprostanol -3, α est plus stable que le coprostanol -3, β.

2° Pour des réactions ioniques d'élimination concernant des substituants à des carbones adjacents, l'élimination est plus facile quand les deux substituants sont polaires.

3° Un substituant dans une position donnée du noyau stéroïde est moins empêché stériquement quand il est sous une forme équatoriale que sous une forme polaire.

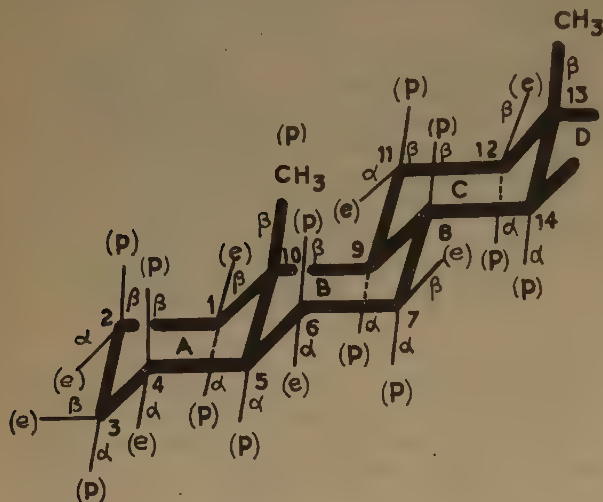


Fig. 5. — Conformation d'un stéroïde avec les noyaux A/B en *trans* : (*e*) liaison équatoriale, (*p*) liaison polaire ; α et β : configurations d'après FIESER, c'est-à-dire α = derrière le plan du papier ; β = devant le plan du papier (BARTON, [239]).

Ces différences se traduisent aussi dans les spectres infrarouges : des stérols ayant un —OH polaire ont une bande infrarouge à 1.000-1.010 cm^{-1} tandis que ceux avec un —OH équatorial ont une bande à 1.030-1.040 cm^{-1} ([230]).

D'après des essais inédits de SAVARD, cités par BARTON ([230]), on peut distinguer les stéroïdes à —OH polaire de ceux à —OH équatorial, par chromatographie sur papier ; les alcools équatoriaux sont plus fortement retenus.

On trouvera des détails sur la conformation des stéroïdes et des triterpènes dans les travaux de BARTON ([240], [241]).

En étudiant l'oxydation des cyclitols par *Acetobacter suboxydans*, MAGASANIK, FRANZL et CHARGAFF ([238]) ont montré que seuls sont oxydés les hydroxyles polaires et que pour que l'oxydation se produise, le carbone en méta de l'OH polaire doit porter un OH équatorial (voir aussi PONASTERK et REYMOND, [242]).

JOHNSON ([243]) a appliqué l'analyse de conformation à des systèmes polycycliques perhydrogénés, notamment aux perhydrophénanthrènes ; BOSE ([244]) a déterminé les conformations des carvomenthols. Voir aussi les travaux de PRELOG ([245], [246]) sur les constellations des macrocycles et de JANOT et collaborateurs sur la stéréochimie de la yohimbine ([247]).

HASSEL et OTTAR ([233]), se basant sur des mesures de la diffraction électronique, ont postulé que le cycle des *pyranoses* aurait également de préférence la forme « chaise ». REEVES ([248]) a mesuré la stabilité des pyranoses et de leurs dérivés en solution dans le cuproammonium. Il a conclu qu'effectivement les noyaux de pyranoses se trouvent sous forme « chaise » de préférence à la forme « bateau », quand cela est stériquement possible.

Les résultats obtenus par REEVES permettent de prévoir et de comprendre la stabilité ou l'instabilité et les réactivités particulières des différents pyranosides.

2. Détermination de la configuration à l'aide de synthèses asymétriques.

PRELOG ([249]) vient de développer une nouvelle méthode de détermination de la configuration de substances naturelles basée sur les travaux de McKENZIE ([250]) sur les synthèses asymétriques.

Prenons un exemple : l'acide α-cétonique symétrique (*) $R_1COCOOH$ donne avec l'alcool asymétrique $HOCR_3R_4R_5$ (l'alcool « activant ») un ester asymétrique $R_1COCOOCR_3R_4R_5$. Après réaction de cet ester avec un magnésien symétrique R_2MgX nous aurons l'ester $R_1R_2C(OH)COOCR_3R_4R_5$ que nous pourrons saponifier en l'hydroxy-acide $R_1R_2C(OH)$-COOH, contenant un nouvel atome de carbone asymétrique. McKENZIE a montré que l'α-hydroxy-acide ainsi formé est optiquement actif, tantôt lévogyre, tantôt dextrogyre, ce qui veut dire que suivant les conditions de la réaction l'un des stéréoisomères se forme en excès.

PRELOG ([249]) a étudié le rapport entre la configuration de l'alcool « activant » et celle de l'hydroxy-acide formé en excès. Voici son raisonnement : les α-cétoesters $R_1COCOOCR_3R_4R_5$ existent sous forme de plusieurs constellations que l'on peut classer en deux groupes ; grâce à l'empêchement stérique, la formation de l'un ou de l'autre des α-hydroxy-esters stéréoisomères est favorisée dans chacun de ces groupes. Les formules IIa_1, IIa_2, et IIa_3 (figure 6)

(*) Ne contenant pas de carbone asymétrique.

représentent les formules de projection des trois constellations stables de l'un des α-céto-esters, les IIb_1, formules IIb_2, IIb_3 les constellations stables de l'autre stéréo-isomère. Ces formules sont obtenues par rotation du radical de l'alcool autour de la liaison O-C, le groupement >C—CO—COO—C<, ainsi que l'un des restes R_3, R_4 et R_5, étant dans le plan du papier.

La différence des vitesses de formation des deux antipodes est, selon Prelog, due à la différence de l'empêchement stérique des deux restes qui se trouvent au-dessus et en dessous du plan du papier. En admettant que la taille des radicaux alcoyles augmente dans la séquence R_3, R_4, R_5 et que le réactif de Grignard attaque le cétoester du côté de la molécule où se trouve le reste le plus petit, les constellations IIa_1, IIa_3, IIb donneront surtout l'acide α-hydroxylé IVa et les constellations IIa, IIb_1 et IIb_2 surtout l'acide IVb. La configuration de l'alcool « activant » et la configuration de l'α-hydroxy-acide sont donc liées l'une à l'autre d'après la figure 6.

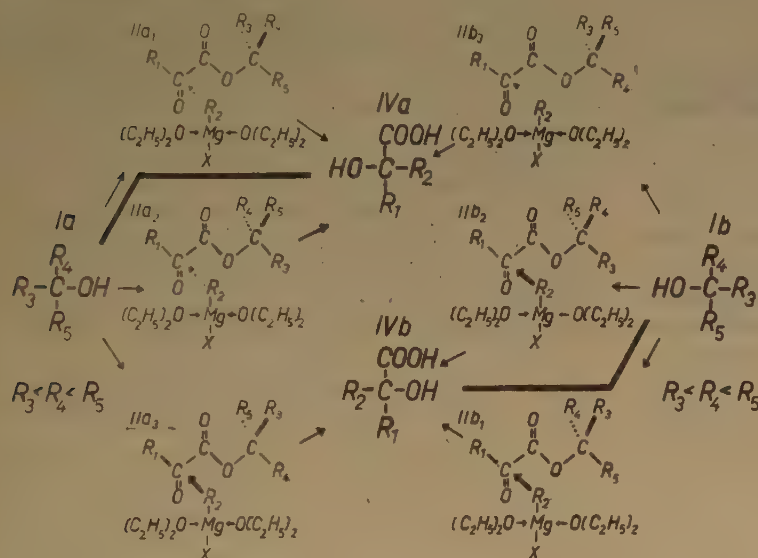
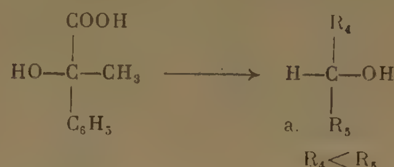


Fig. 6. — Synthèses asymétriques (Prelog, [249]).

Il s'ensuit que si l'on utilise le même α-céto-acide et le même composé de Grignard, les esters d'alcools « activants » ayant des configurations analogues, doivent donner l'α-hydroxyacide ayant le même sens de rotation. Prelog a vérifié cela avec les résultats de McKenzie ; il a pu montrer que quelques exceptions qu'il a rencontrées étaient dues à des erreurs expérimentales, par suite d'une saponification incomplète des α-hydroxy-esters (*). Après saponification totale, Prelog a obtenu les α-hydroxy-acides correspondant à la règle énoncée ci-dessus.

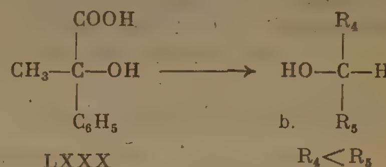
Pour des alcools ayant plusieurs carbones asymétriques, seule la configuration du carbone asymétrique portant l'hydroxyle est responsable du sens de la rotation de l'α-hydroxy-acide formé.

Prelog et Meier ([251]) ont montré avec des alcools terpéniques de configuration connue que l'acide L (+)-atrolactique (LXXIX) se forme quand on fait réagir CH_3MgI avec l'ester phénylglyoxylique $C_6H_5COCOOX$ où X a la configuration (*a*) de l'aldéhyde D-glycérique et que l'on obtient l'acide, D (—)-

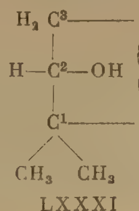


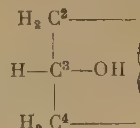
LXXIX

atrolactique (LXXX) avec des alcools de configuration (*b*).



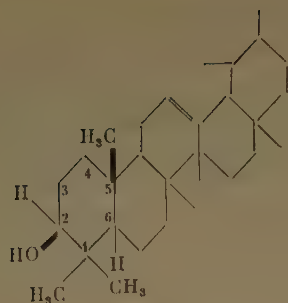
Jeger et Prelog ([252]) viennent d'utiliser cette nouvelle méthode pour déterminer la configuration de plusieurs stéroïdes et triterpènes. Leurs essais montrent que les triterpènes et stéroïdes 3 β ont même configuration et constellation dans le noyau A, c'est-à-dire (LXXXI) pour les triterpènes dérivés des amyrines et (LXXXII) pour le cholestanol-3 β. Etant donné que la configuration absolue du D-glycéraldéhyde est connue (Bijvoet et coll. [181]), ces formules de projection donnent les configurations absolues que l'on peut aussi représenter par les formules LXXXIII et LXXXIV.





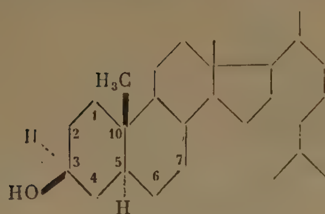
LXXXII

(*) McKenzie avait déjà remarqué que la saponification partielle de ces esters pouvait se faire de façon asymétrique.



α-Amyrine

LXXXIII



Cholestanol-(3β)

LXXXIV

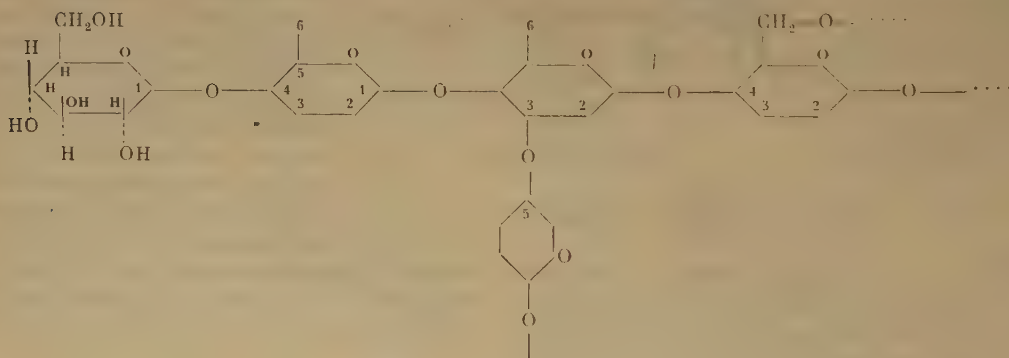
V. PROGRÈS RÉCENTS DANS L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE SUBSTANCES NATURELLES MACROMOLÉCULAIRES

1. Emploi de la chromatographie.

La chromatographie est essentiellement une méthode de purification et de séparation de mélanges complexes en leurs constituants ; cependant, grâce à sa sélectivité (*), elle joue un rôle de plus en plus important dans la détermination des structures de substances naturelles macromoléculaires, telles que polysaccharides, peptides et protéines (voir aussi [7, 8]). Ici le problème consiste d'abord à identifier avec précision les pierres de l'édifice, pierres qui, généralement, ne diffèrent que très peu les unes des autres ; ensuite il faudra déterminer la place exacte de chaque pierre dans la construction. POLONSKY ([253]) a récemment consacré un article au rôle de la chromatographie dans la détermination de structures organiques.

Polysaccharides. — La chromatographie sur colonne de poudre de cellulose et sur feuille de papier est actuellement largement employée pour l'analyse qualitative des polysaccharides ; elle permet de reconnaître tous les constituants des polyosides ; (voir les revues de BINKLEY et WOLFROM, [254] et de DEDONDER, [255]). C'est ainsi, par exemple, que HIRST, HOUGH et JONES ([256]) ont mis en évidence des sucres qui n'avaient jamais encore été trouvés dans des produits naturels : le D-tagatose dans la gomme de *Sterculia setigera*, l'acide méthyl-4 glucuronique dans des gommes et des produits hémicellulosiques ([257]). On a pu trancher le problème de l'existence de composants contestés dans certains polyosides et démontrer la présence de glucose dans les fructosanes végétaux (DEDONDER, [259] ; BACON et EDELMAN, [260]).

La méthode la plus fertile pour la détermination de la structure des polyosides est la méthylation totale suivie de l'analyse des produits d'hydrolyse. On obtient ainsi des oses méthylés dont les OH libres correspondent aux liaisons glycosidiques dans le polyoside. Prenons un polysaccharide dont les molécules de glucose sont liées comme indiqué ci-dessous :



On voit que la méthylation totale, puis l'hydrolyse d'un tel polysaccharide fourniront un mélange de glucoses méthylés : tétraméthyl-2, 3, 4, 6 glucose, triméthyl-2, 3, 6 glucose, diméthyl-2, 6 glucose et diméthyl-2, 3 glucose. Seule la chromatographie permet de séparer des mélanges aussi complexes ; les

(*) L'*efficacité* de la chromatographie de partage ressort des calculs de MARTIN et SYNGE, d'après lesquels un « plateau théorique » a la hauteur de 0,002 cm seulement, tandis que dans la meilleure colonne à distillation fractionnée, cette hauteur est de 1 cm environ. Les colonnes utilisées par MARTIN et JAMES ([258]) pour des séparations de partage entre phase gazeuse et phase liquide atteindraient 2.000 plateaux.

méthodes élaborées par BELL ([261]), BOISSONNAS ([262]), HIRST, HOUGH et JONES ([263], [256], [257]), donnent la composition quantitative de mélanges d'oses méthylés, ce qui est indispensable pour établir la structure des polyosides.

Peptides et protéines. — Les progrès dans ce domaine, basés sur l'emploi extensif de la chromatographie de partage sur colonne et sur feuille de papier, sont dus aux travaux de MARTIN, SYNGE et SANGER. La chromatographie intervient d'abord dans l'analyse *qualitative* des produits d'hydrolyse, effectuée généralement par chromatographie sur papier (CONSDEN, GORDON et MARTIN, [264]). La chromatographie sur papier a actuellement à son actif la découverte de plusieurs amino-acides nouveaux, trouvés dans des hydrolysats de peptides naturels : acide α, ε-diamino-pimélique dans des protéines de bactéries ([265], [266]), acide α, β-diamino-butyrique dans l'antibiotique polymyxine ([267]), iso-lysine dans les antibiotiques viomycine, streptothricine et streptoline ([268], [269]), etc.

Dans l'analyse *quantitative* des acides aminés d'hydrolysats de polypeptides et de protéines, la chromatographie sert d'abord à séparer des mélanges complexes en plusieurs groupes ; on fixera les acides aminés basiques sur des échangeurs de cations ou sur gel de silice, les acides aminés dicarboxyliques sur des échangeurs d'anions ou sur alumine acide ; on pourra ensuite adsorber sélectivement les acides aminés aromatiques sur charbon, ([270],[271]). Ces séparations en groupes sont d'ailleurs presque aussi spécifiques quand on les applique à des oligopeptides (v. p. ex., [272]).

MOORE et STEIN ont élaboré successivement deux méthodes d'analyse quantitative d'acides aminés : la première par chromatographie sur amidon ([273]), la seconde par chromatographie sur colonne de DOWEX-50 ([274]). Le principe de ces méthodes consiste à éluer successivement tous les acides aminés, les uns après les autres, par des changements de polarité ou de pH des solvants d'élution ; les éluats sont recueillis par fraction de 1 cm^3 et sont soumis à l'analyse quantitative ; l'intégration des courbes d'élution donne des résultats quantitatifs.

La composition qualitative et quantitative d'un polypeptide ou d'une protéine une fois établie, on s'intéressera à *l'ordre d'enchaînement* des acides aminés. On procédera à *l'hydrolyse partielle* (généralement par l'HCl conc. à 37°) qui donne un mélange de di-, tri- et tétrapeptides qu'il s'agira de séparer, puis d'identifier. La séparation de mélanges complexes d'oligopeptides résultant d'hydrolysats partiels se fait par chromatographie sur colonne d'échangeurs, de silice, de poudre de cellulose ou sur feuille de papier, quelquefois aussi par des méthodes ionophorétiques. Comment identifie-t-on ensuite les oligopeptides ? Examinons d'abord le cas le plus simple, celui d'un dipeptide, par exemple la leucyl-alanine. Son hydrolysat, chromatographié sur papier, fera apparaître deux taches que l'on identifiera par leur R_F (*) ; or, il existe deux peptides isomères composés de leucine et d'alanine ; la leucylalanine (où le groupe aminé de la leucine et le carboxyle de l'alanine sont libres) et l'alanyl-leucine (où le carboxyle de la leucine et le groupe aminé de l'alanine sont libres). On traite alors le dipeptide avec de l'acide nitreux ; son groupe aminé libre sera désaminé et remplacé par OH ; si l'on effectue maintenant une hydrolyse on ne trouvera, après chromatographie sur papier et révélation à la ninhydrine, qu'un seul acide aminé, dans notre cas l'alanine (la leucine ayant été désaminée).

Dans leur étude désormais classique de la structure de l'antibiotique gramicidine S, CONSDEN, GORDON, MARTIN et SYNGE ([275]) ont identifié dans un hydrolysat partiel les peptides suivants : quatre dipeptides, α-(valyl)-ornithine, ornithyl-leucine, leucyl-phénylalanine, phénylalanyl-proline ; et trois tripeptides : α-(prolyl-valyl)-ornithine, α-(valyl)-ornithyl-leucine et phényl-alanyl-prolyl-valine. Sachant que la gramicidine S était un cyclopeptide et contenait les cinq acides aminés en proportions moléculaires, les auteurs anglais ont ainsi pu déduire que l'antibiotique contenait la séquence :

-α-(valyl)-ornithyl-leucyl-phénylalanyl-prolyl-.

Pour l'étude de la structure d'une protéine ou d'un polypeptide, on commencera par déterminer les acides aminés qui se trouvent en bout de chaîne ; on distingue les acides aminés N-terminaux (ou acides *aminés*) dont le NH_2 est libre et les acides aminés C-terminaux (ou *acides* aminés) dont le carboxyle est libre.

SANGER ([276]) a développé une méthode pour la détermination des acides aminés N-terminaux : il fait réagir un peptide ou une protéine avec du dinitro-2,4 fluorobenzène (I) ; le groupe NH_2-terminal sera ainsi transformé en DNP-NH- ; une hydrolyse totale du peptide ou de la protéine détachera l'acide aminé N-terminal sous forme de son dérivé dinitrophénylé (DNP-aminoacide) ; ces substances sont acides et peuvent être extraites de l'hydrolysat par un solvant organique ; on chromatographie ensuite le DNP-aminoacide sur colonne de silice ([276], [277]), celite ([278], [279]) ou caoutchouc chloré (alloprène [280]), ou sur papier ([281], [282]) pour l'identifier par son R_F. Rappelons que ces DNP-amino acides sont jaunes et ne nécessitent pas de réactif de révélation.

(*) R_F = distance parcourue par la substance/distance parcourue par le solvant.

Fromageot, Jutisz et Pénasse ([283]) ont récemment décrit une méthode de détermination des aminoacides C-terminaux : ils soumettent le peptide ou la protéine à la réduction par $LiAlH_4$, qui transforme le -COOH libre en CH_2OH sans toucher aux liaisons peptidiques ; après hydrolyse totale on retrouvera l'acide aminé C-terminal sous forme d'un amino-alcool que la chromatographie sur papier permettra d'identifier.

Nucléoprotéines. — Au cours des dernières années, l'application de méthodes chromatographiques à la séparation et à la caractérisation des purines, pyrimidines, nucléosides et nucléotides (*) a donné une forte impulsion à la chimie des acides nucléiques, groupements prosthétiques des nucléoprotéines (voir la revue de Boulanger, [284]).

Les purines et pyrimidines peuvent être séparées quantitativement par chromatographie sur colonne d'amidon ([285]) ou sur papier ([286, 287, 288]). Les bases ainsi séparées sont généralement dosées par spectrophotométrie ultraviolette. La chromatographie sur papier d'hydrolysats de nucléoprotéines naturelles a conduit Wyatt ([289]) à découvrir la présence de méthyl-5-cytosine à côté des bases déjà connues (adénine, guanine, cytosine, thymine).

La séparation des nucléosides peut être effectuée sur colonne d'amidon ([290]), celle des nucléotides sur colonne d'échangeurs ([291, 292]) ou sur papier ([287, 288, 293]). Les travaux de Cohn et Carter ([291, 292]) et ceux de Markham et Smith ([288]) ont montré que les acides nucléiques contiennent des nucléotides isomères (acides adényliques et guanyliques *a* et *b*) dans lesquels l'acide phosphorique est attaché à des carbones différents du ribose.

Ces travaux ont prouvé l'inexactitude de l'hypothèse tétranucléotidique admise jusqu'ici et nous montrent la grande diversité de structure des groupements prosthétiques des nucléoprotéines.

2. Emploi d'enzymes spécifiques.

Polysaccharides. — Les progrès réalisés récemment dans nos connaissances de la structure des polysaccharides ramifiés, glycogène et amylopectine, sont dus à la combinaison de méthodes chimiques et enzymatiques.

Les travaux de K. H. Meyer ([294]) avaient montré que le glycogène et l'amylopectine sont des polysaccharides ramifiés composés d'unités de D-glucose combinées les unes aux autres par des liaisons α, 1,4. Les ramifications sont fixées sur le carbone 6 des unités de glucose de la chaîne principale en une liaison α, 1,6. (voir [295, 296]).

Cori et Larner ([297]) ont montré que deux enzymes sont nécessaires pour la digestion complète de glycogène et d'amylopectine. Le premier est une *phosphorylase* spécifique des liaisons α,1,4 entre résidus de glucose. Cet enzyme détache les unités de D-glucose des chaînes latérales des polysaccharides jusqu'à ce qu'il arrive à la liaison 1,6 de l'embranchement, liaison qu'il est incapable d'hydrolyser. Le deuxième enzyme, une *amylo*-1,6 *glucosidase* est spécifique de cette dernière liaison et enlève les derniers « bourgeons » des embranchements ; la molécule qui reste sera de nouveau susceptible d'être hydrolysée par la phosphorylase ; celle-ci fera son travail jusqu'à la mise à nu des prochains « bourgeons » d'embranchement et ainsi de suite (fig. 7).

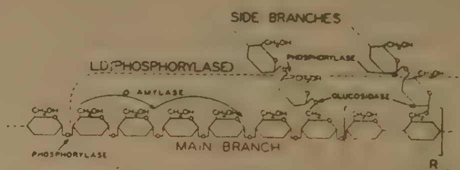


Fig. 7. — Modèle de la structure d'une partie d'un polysaccharide ramifié montrant les endroits de l'attaque enzymatique. L. D. correspond à la dextrine limite formée par action répétée de la phosphorylase. R indique le bout réducteur de la chaîne (Cori et Larner, [297]).

Le degré de ramification des polysaccharides est indiqué par le rapport entre le nombre de liaisons 1,6 et le nombre de liaisons 1,4 ; on peut le déterminer par trois méthodes indépendantes : par méthylation, par oxydation par le periodate et par dégradation enzymatique. Les résultats ainsi obtenus sont concordants. Cori et al. ([298]) ont utilisé ces méthodes pour la détermination de la longueur moyenne des chaînes dans des glycogènes de sources diverses et dans l'amylopectine de pomme de terre. Ils trouvent, pour différentes préparations, des chiffres variant entre 10 et 18 molécules de glucose pour les branches extérieures et de 3 à 6 molécules de glucose pour les branches intérieures.

La combinaison des résultats de ces dégradations chimiques et enzymatiques a conduit Cori et Cori ([298]) au modèle de figure 8 pour le glycogène du muscle.

(*) *Nucléosides* = glycosides de purines et pyrimidines avec le D-ribose ou le 2-désoxy-D-ribose. *Nucléotides* = Esters phosphoriques des nucléosides.

Protéines. — L'action spécifique de différentes protéinases et peptidases peut servir à couper les chaînes peptidiques à des endroits définis (*). C'est ainsi que LENS ([299]) a fait agir la *carboxypeptidase* sur l'insuline et a isolé l'alanine comme seul acide aminé libre.

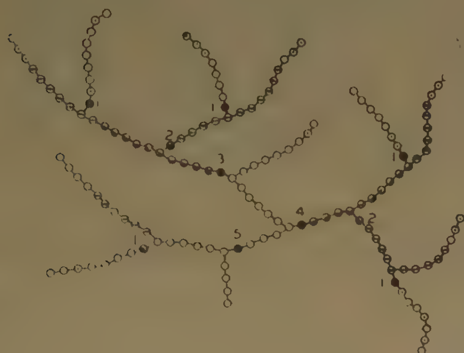


Fig. 8. — Modèle de glycogène du muscle, basé sur les résultats de la dégradation enzymatique. ⊙, ⊖ et ◒ : résidus de glucose détachés par la première, seconde et troisième dégradation par la phosphorylase. ● : résidus de glucose détachés par l'amylo-1,6-glucosidase (LARNER, ILLINGWORTH, CORI et CORI, [298]).

Etant donné que l'activité spécifique de la carboxypeptidase consiste à détacher l'acide aminé C-terminal, cet essai montre qu'une des chaînes de l'insuline contient l'alanine en bout, avec son carboxyle libre. SANGER et THOMPSON ([300]) ont, avec le même enzyme, obtenu aussi l'asparagine, provenant d'une autre chaîne de l'insuline. THOMPSON ([301]) a prouvé la présence de leucine comme acide aminé terminal du lysozyme, en faisant agir la carboxy-peptidase sur cet enzyme. Dans ces essais, l'acide aminé libéré est décelé et identifié par chromatographie sur papier (v. aussi [302], [303]).

SANGER ([304]) a fait un large usage d'*enzymes protéolytiques* (pepsine, trypsine, chymotrypsine, papaïne) dans son travail sur la structure de l'insuline. Rappelons que l'on sait que la trypsine hydrolyse des liaisons peptidiques des groupes carboxyles de l'arginine et de la lysine, la chymotrypsine celles des groupes carboxyles de la tyrosine, de la phénylalanine du tryptophane et de la méthionine et la pepsine celle des groupes aminés des acides aminés aromatiques. Voir SANGER ([304]) ; LINDERSTRÖM-LANG ([304] *a*).

(*) Il est vrai que les résultats de ces essais doivent être contrôlés par d'autres méthodes, étant donné que ces enzymes effectuent quelquefois des réactions synthétiques secondaires.

On peut déterminer la *configuration optique* d'acides aminés à l'aide d'un enzyme spécifique, la D-aminoacide oxydase, que l'on fait agir sur quelques μg de substance, après chromatographie sur papier. Cette méthode, proposée par SYNGE, consiste à incuber les taches d'acides aminés obtenues après chromatographie sur papier, avec une solution de D-aminoacide oxydase, enzyme qui n'oxyde pas les L-aminoacides. Après incubation avec cet enzyme, les L-aminoacides se laissent révéler à la ninhydrine, les D-aminoacides ont disparu. JONES ([267]) a montré par cette méthode que les polymyxines, antibiotiques polypeptidiques, contiennent de la D-leucine ; voir aussi ([305], [306]).

Rappelons encore que GALE ([307]) a isolé une série de décarboxylases spécifiques, permettant de doser certains acides aminés.

3. Progrès récents dans la chimie des protéines.

On peut se faire une idée du progrès rapide qu'a fait la chimie des protéines au cours des dix dernières années, en relisant la revue que SYNGE ([308]) a consacrée en 1943 à la structure des protéines ; à ce moment on connaissait seulement trois ou quatre di- et tripeptides obtenus par hydrolyse des protéines.

Aujourd'hui on connaît non seulement la structure exacte d'un certain nombre de peptides naturels (gramicidine S, lycomarasmine, etc.), mais aussi celle d'un grand nombre de peptides obtenus par hydrolyse partielle de protéines naturelles. Grâce au travail admirable de SANGER, la structure complète des chaînes peptidiques de l'insuline est connue, comportant plus d'une cinquantaine d'acides aminés.

Nous avons déjà dit que ce progrès est dû pour une très large part au développement des méthodes chromatographiques (de partage sur colonne et sur papier et d'échange d'ions sur résines synthétiques). Les techniques de distribution à contre-courant et d'ionophorèse ont également facilité les séparations de mélanges complexes et les purifications de peptides.

Nous donnerons ici un très bref résumé du travail de SANGER sur la structure de l'insuline.

Le poids moléculaire de l'insuline dépend des conditions extérieures de pH, concentration saline, etc., le poids moléculaire minimum étant de 12.000 environ. SANGER ([311]) a trouvé, en 1949, que l'insuline contient quatre chaînes polypeptidiques reliées entre elles par les ponts -S-S- de la cystine. Ces ponts peuvent être coupés par l'acide performique, ce qui libère les quatre chaînes polypeptidiques. Deux d'entre elles, identiques, sont acides et portent en bout de chaîne le glycocolle (peptide A) ; les deux autres sont basiques et également identiques entre

Tableau III

Structure de la fraction B de l'insuline oxydée (d'après Sanger et Tuppy, [312])

Séquences déduites de l'étude des petits peptides	Phe.Val.Asp.Glu.His.Leu.$CySO_3H$.Gly.
	Ser.His.Leu.Val.Glu.Ala. Tyr.Leu.Val.$CySO_3H$.Gly. Thr.Pro.Lys.Ala.
	Ala.Leu. Gly.Glu.Arg.Gly.
	Ala.Leu.Tyr. Gly.Phe.
Peptides trouvés dans l'hydrolysat pepsique	Phe.Val.Asp.Glu.His.Leu.$CySO_3H$.Gly.Ser.His.Leu. Leu.Val.$CySO_3H$.Gly.Glu.Arg.Gly.Phe.
	Val.Glu.Ala.Leu. Tyr.Thr.Pro.Lys.Ala.
	His.Leu.$CySO_3H$.Gly.Ser.His.Leu.
Peptides trouvés dans l'hydrolysat chymotrypsique..........	Val.Glu.Ala.Leu.Tyr. Tyr.Thr.Pro.Lys.Ala.
	Leu.Val.$CySO_3H$.Gly.Glu.Arg.Gly.Phe.Phe.
Peptides trouvés dans l'hydrolysat trypsique	Gly.Phe.Phe.Tyr.Thr.Pro.Lys.
Structure de la fraction B	Phe.Val.Asp.Glu.His.Leu.$CySO_3H$.Gly.Ser.His.Leu.Val.Glu.Ala.Leu.Tyr.Leu.Val.$CySO_3H$.Gly.Glu.Arg.Gly. Phe. Phe. Tyr. Thr .Pro. Lys. Ala.

Chaque acide aminé est désigné par une abréviation comportant les trois premières lettres : Phe = phénylalanine, Val = valine, Asp = acide aspartique, etc. ; $CySO_3H$ = acide cystéique formé par oxydation de la cystine.

elles et portent la phénylalanine en bout de chaîne (peptide B).

Sanger et Tuppy ([312]) ont étudié en détail la séquence des aminoacides de la chaîne B. Ils ont appliqué à des hydrolysats partiels et enzymatiques des séparations sur colonne d'échangeurs et de charbon, des ionophorèses et des chromatographies sur papier, et ont ainsi isolé une vingtaine de di-, tri-, tétrapeptides, etc. Ils ont ensuite déterminé la séquence des acides aminés dans ces peptides par la méthode au dinitrofluorobenzène. Le tableau III résume les résultats obtenus et indique l'ordre d'enchaînement des vingt acides aminés composant la chaîne B.

Un travail analogue de Sanger et Thompson ([300]) a conduit à l'établissement de la structure complète de la chaîne A de l'insuline.

Signalons encore une série de méthodes ([313-323]) permettant la dégradation systématique des chaînes peptidiques, détachant les acides aminés les uns après les autres. En général, on fixe un réactif ou un nouveau groupement sur le NH_2 ou le COOH libre et on enlève ensuite par hydrolyse ménagée l'acide aminé ainsi marqué ou transformé ; l'identification de celui-ci se fait généralement par chromatographie sur papier.

On trouvera dans les revues de Sanger ([304]), Bricas et Fromageot ([309]) et de Khorana ([310]) des descriptions détaillées des méthodes et des résultats obtenus dans la chimie des peptides et des protéines.

Nous remercions Mme C. Collin-Asselineau, M. P. Dietrich, Mme J. Polonsky et M. R. Wolff pour leur aide dans la préparation de ce texte.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Diffusion de la lumière et effet Raman.* Colloque International du C. N. R. S., Paris 1949.
(2) J. E. Page. — *Quarterly Reviews*, 1952, **6**, 262-301.
(2 *a*) I. M. Kolthoff et J. L. Lingane. — *Polarography*. 2 vol., 988 p., Interscience Publ., N. Y., 1952.
(3) N. K. Adam. — *The Physics and Chemistry of surfaces*, 436 p., 3e éd., Oxford Univ. Press, 1941.
(3 *a*) J. Guastalla. — *Thèse Dr ès Sciences*. Impr. Nationale, Paris, 1948 ; *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 621.
(4) L. C. Craig. — *Fortschritte d. chem. Forschung.*, 1949, **1**, 292-324 ; *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1346.
(5) L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens jr. et E. J. Harfenist. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1236.
(6) C. Golumbic. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1210.
(7) E. Lederer. — *Progrès récents de la chromatographie.* Première partie : *Chimie Organique et Biologique*, 146 p. ; *Actualités Scientifiques et Industrielles*, n° 1079. Hermann et Cie, Paris, 1949.
(8) E. Lederer et M. Lederer. — *Chromatography ; a review of principles and applications*, 430 p., Elsevier, Amsterdam, 1953. Sous presse.

(9) H. LIEB et W. SCHÖNIGER. — *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen.* Springer, Wien, 1950.
(10) J. N. BALSTON et B. E. TALBOT. — *A Guide to filter paper and cellulose powder chromatography*, 144 p., M. Reeve Angel and Co, London, 1952.
(11) R. J. BLOCK, R. LE STRANGE et G. ZWEIG. — *Paper Chromatography ; A Laboratory Manual*, 195 p., Academic Press Inc. N. Y., 1952.
(12) F. CRAMER. — *Papierchromatographie*, 136 p., 2e éd., Verlag Chemie, Weinheim, 1953.
(13) E. LEDERER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 815-821.
(14) M. PESEZ et P. POIRIER. — *Méthodes et réactions de l'analyse organique*. I. Méthodes de l'Analyse générale, 276 p. Masson et Cie, Paris, 1952.
(15) E. KAHANE. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, **D 1.**
(15 a) W. R. WRAGG. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 911.
(16) J. DUCLAUX. — *Ultracentrifugation*. A paraître. *Actualités scientifiques*, Hermann et Cie, Paris, 1953.
(16 a) A. E. ALEXANDER et P. JOHNSON. — *Colloid Science*, 1949, **1**, 150-183.
(17) A. DOBRY. — *Mesure de pressions osmotiques*. In J. Loiseleur ; *Techniques de laboratoire*. Masson et Cie, 1947, 2e éd., sous presse (1953).
(18) M. HALWER, G. C. NUTTING et B. A. BRICE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2786.
(19) H. GUTFREUND et A. G. OGSTON. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 163.
(20) A. R. BATTERSBY et L. C. CRAIG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1887.
(21) E. J. HARFENIST et L. C. CRAIG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3087.
(22) W. HAUSMANN et L. C. CRAIG. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **198**, 405.
(23) A. R. BATTERSBY et L. C. CRAIG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4023.
(24) L. C. CRAIG, W. HAUSMANN et J. R. WEISIGER. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **200**, 765.
(25) R. C. WILLIAMS et R. C. BACKUS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 4052.
(26) P. A. PLATTNER, H. H. GÜNTHARD et A. BOLLER. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 999.
(26 a) R. PALLAUD. — *Chimie anal.*, 1952, **34**, 194.
(27) M. PESEZ et P. POIRIER. — *Méthodes et Réactions de l'Analyse Organique*. Vol. II. *Méthodes de caractérisation*. Masson et Cie, 1952.
(28) R. L. SHRINER et R. C. FUSON. — *Systematic Identification of organic compounds*, 3e éd., 370 p. J. Wiley, N. Y., 1948.
(29) S. SIGGIA. — *Quantitative Analysis via functional groups*. J. Wiley and Sons, N. Y. 1949.
(30) S. SIGGIA. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 378.
(31) S. VEIBEL. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 665.
(32) F. WILD. — *Characterisation of Organic Compounds*. University Press, Cambridge, 1947.
(33) R. F. NYSTROM et W. G. BROWN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3738.
(34) U. SOLMS. — *Chimia*, 1951, **5**, 25.
(35) J. POLONSKY. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 649.
(36) A. ORMANCEY-POTIER, A. BUZAS et E. LEDERER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 577.
(37) S. W. CHAIKIN et W. G. BROWN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 122.
(38) M. ABDEL-AKHER, J. K. HAMILTON et F. SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4691.
(39) E. L. JACKSON. — *Periodic acid oxidation*, p. 341-375. In *Organic Reactions*, **2**, J. Wiley, New-York, 1944.
(40) P. FLEURY et J. COURTOIS. — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, **209**, 219.
(41) J. COURTOIS. — Récentes acquisitions biochimique. obtenues par l'emploi analytique de l'acide périodiques *Exposés Annuels de Biochimie Médicale*, 1948, **9**, 225. Masson, Paris.
(41 a) P. FLEURY, J. E. COURTOIS et A. BIEDER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 118.
(42) J. E. COURTOIS, A. WICKSTROM et P. LE DIZET. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, **34**, 1121.
(43) R. J. BLOCK et D. BOLLING. — *The amino acid composition of proteins and foods*. C. C. Thomas, Springfield, Illinois, 1951.
(44) M. BARBIER et E. LEDERER. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1952, **8**, 590.
(45) L. RUZICKA, A. RUDOWSKI, J. NORYMBERSKI et O. JEGER. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 210.
(46) E. P. CARR. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 293.
(47) P. BLADON, H. B. HENBEST et G. W. WOOD. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2737.
(48) T. G. HALSALL. — *Chem. and Ind.*, 1951, 867.
(49) R. B. WOODWARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 72.
(50) L. F. FIESER et M. FIESER. — *Natural Products related to phenanthrene*. 704 p. Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1949.
(51) L. F. FIESER. — *J. Org. Chemistry*, 1950, **15**, 930.
(52) E. PESCH et S. L. FRIESS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5756.
(53) L. CROMBIE. — *Quarterly Revs.*, 1952, **6**, 101-140.
(54) L. ZECHMEISTER. — *Chem. Revs.*, 1944, **34**, 267.
(55) R. B. WOODWARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1123.
(56) R. B. WOODWARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 76.
(57) H. S. FRENCH et L. WILEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3702.
(58) H. B. HENBEST et G. WOOD. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1150.
(59) E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES, H. P. KOCH, R. W. RICHARDSON, F. SONDHEIMER et J. B. TOOGOOD. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1890.
(60) H. E. UNGNADE et I. ORTEGA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1564.
(61) J. CASON et G. SUMRELL. — *J. Org. Chem.*, 1951, **16**, 1181.
(62) J. CASON et G. SUMRELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4837.
(63) J. D. CHANLEY et N. POLGAR. — *Nature*, 1950, **166**, 693.
(64) M. ANCHEL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1588.
(65) B. HELLSTRÖM et N. LÖFGREN. — *Acta Chem. Scand.*, 1952, **6**, 1024.
(66) T. BRUNN, P. K. CHRISTENSEN, C. M. HAUG, J. STENE et N. A. SÖRENSEN. — *Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**, 1244.
(67) J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1998.
(68) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN. — *Ultraviolet spectra of aromatic compounds*, 630 p. J. Wiley and Sons, New-York, 1951.
(69) E. J. ROSENBAUM. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 12 ; 1952, **24**, 14.
(70) L. N. FERGUSON. — *Chem. Revs.*, 1948, **43**, 385.
(71) G. H. BEAVEN et E. R. HOLIDAY. — *Adv. Prot. Chem.*, 1952, **7**, 320-386.
(72) J. LECOMTE. — *Le Rayonnement Infrarouge*. 2 vol., 764 p. Gauthier-Villars, Paris, 1949.
(73) H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON et J. R. DANGL. — *Infrared Determinations of organic Structures*, 239 p., New-York, 1949.
(74) H. W. THOMPSON. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 328.
(75) N. D. COGGESHALL. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 381.
(76) R. C. GORE. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 7 ; 1952, **24**, 8.
(77) R. C. GORE et N. B. COLTHUP. — *J. Optical Soc. Am.*, juin 1950.
(78) N. SHEPPARD et D. M. SIMPSON. — *Quarterly Revs.*, 1952, **6**, 1-33.

(79) N. Sheppard et D. M. Simpson. — *Quarterly Revs.*, 1953, **7**, 19-55.
(80) D. Barnard, L. Bateman, A. J. Harding, H. P. Koch, N. Sheppard et G. B. B. M. Sutherland. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 915.
(81) M. F. Carroll, R. G. Mason, H. W. Thompson et R. C. S. Wood. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 3457.
(82) J. Pliva et F. Šorm. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1949, **14**, 274.
(83) J. Pliva et V. Herout. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1950, **15**, 160.
(84) J. Pliva, V. Herout et F. Šorm. — *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 1951, **16**, 158.
(85) H. H. Zeiss et M. Tsutsui. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 897.
(86) R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff et R. R. Brattain — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1068.
(87) J. F. Grove et H. A. Willis. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 877.
(88) J. F. Grove, J. MacMillan, T. P. C. Mulholland et M. A. T. Rogers. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 3949.
(89) Y. R. Naves et J. Lecomte. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 112.
(90) A. Meyer, O. Jeger, V. Prelog et L. Ruzicka. — *Helv. Chim. Acta.*, 1951, **34**, 747.
(91) H. Ménard et O. Jeger. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 335.
(92) R. G. Sinclair, A. F. MacKay et R. Norman Jones. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2570.
(93) R. Norman Jones, A. F. MacKay et R. G. Sinclair. — *J. Am. Chem. Soc*, 1952, **74**, 2575.
(94) R. G. Sinclair, A. F. MacKay, G. S. Myers et R. Norman Jones. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2578.
(95) R. S. Rasmussen et R. R. Brattain. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1073.
(96) P. Dietrich et E. Lederer. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1148.
(97) R. Norman Jones, V. Z. Williams, M. J. Whalen et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2024.
(98) R. Norman Jones, P. Humphries et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 956.
(99) R. Norman Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 80.
(100) R. Norman Jones, P. Humphries et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 241.
(101) A. R. H. Cole, R. Norman Jones et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5571.
(102) H. Rosenkrantz et L. Zablow. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 903.
(103) R. Norman Jones, P. Humphries, F. Herling et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3215.
(104) R. Norman Jones et A. R. H. Cole. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5648.
(105) R. Norman Jones, A. R. H. Cole et B. Nolin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5662.
(106) R. Norman Jones, P. Humphries, F. Herling et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2820.
(107) R. Norman Jones, D. A. Ramsay, F. Herling et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2828.
(108) R. Norman Jones, P. Humphries, E. Packard et K. Dobriner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 86.
(109) D. R. Johnson, D. R. Idler, V. W. Meloche et C. A. Bauman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 52.
(110) E. S. Rothman, M. E. Wall et C. R. Eddy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4013.
(111) H. Lenormant. — *Ann. Chimie*, 1950, **72**, 459.
(112) G. B. B. M. Sutherland. — *Adv. Prot. Chem.*, 1952, **7**, 291-319.
(113) J. Asselineau, E. Ganz et E. Lederer. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 2050.
(114) A. Campbell et H. N. Rydon. — *Chem. and Ind.*, 1951, 312.
(115) H. Favre et H. Schinz. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 2388
(116) E. M. F. Fowler et H. B. Henbest. — *J. Chem. Soc.* 1950, 3642.
(117) R. V. Oppenauer et H. Oberrauch. — *Ann. Assoc. Quim. Argentina*, 1949, **37**, 246.
(118) J. Vène. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, **12**, 506.
(119) R. Rabjohn. — *Selenium dioxide oxidation. Organic Reactions*, 1949, **5**, 331-386.
(120) C. Djerassi. — *Chem. Revs.*, 1948, **43**, 271.
(121) R. Cornubert et J. Préfisse. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 403.
(122) Huang-Minlon. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487 ; 1948, **70**, 2802.
(123) R. Delol et L. Peyron. — *Progrès récents en Chimie organique*, 395 p. Presses Documentaires, Paris, 1952.
(124) C. Meystre et K. Miescher. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 33.
(125) W. Voser, M. V. Mijovic, O. Jeger et L. Ruzicka. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1585.
(126) H. Hunsdiecker et C. Hunsdiecker. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1942, **75**, 291.
(127) J. W. H. Oldham. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 100.
(128) M. Stoll et A. Rouvé. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 98.
(129) G. D. Hunter et G. Popjak — *Biochem. J.*, 1951, **50**, 163.
(130) Pl. A. Plattner. — *Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen*, p. 39-74. In *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*. Verlag Chemie, 1943.
(131) E. Lederer, D. Mercier et G. Pérot. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, 345.
(131 *a*) B. Witkop. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3712.
(132) L. Ruzicka, F. C. Van der Sluys-Veer et O. Jeger. — *Helv. Chim. Acta*, 1943, **26**, 280.
(133) O. Jeger. — *Ueber die Konstitution der Triterpene*. In *Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles*. 1950, VII, 2-86.
(134) F. H. Stodola, A. Lesuk et R. J. Anderson. — *J. Biol. Chem.*, 1938, **126**, 505.
(135) J. Asselineau et E. Lederer. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1951, **7**, 126.
(136) E. Lederer, V. Portelance et K. Serck-Hanssen. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 413.
(137) E. Lederer, J. Pudles, S. Barbezat et J. J. Trillat. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 93.
(138) E. Lederer. — *Chimie et Biochimie des lipides des Mycobactéries.* Rapport au 2e Congrès International de Biochimie, Paris, 1952.
(139) J. Asselineau. — *Lipides du Bacille tuberculeux. Progr. Explor. Tuberc.*, 1952, **5**, 1.
(140) S. S. Jackel, E. H. Mosbach, J. J. Burns et C. G. King. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **186**, 569.
(141) H. H. Horowitz, A. P. Doerschuk et C. G. King. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **199**, 193.
(142) H. H. Horowitz et C. G. King. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **200**, 125.
(143) J. Baddiley, G. Ehrensvärd, E. Klein, L. Reio et E. Saluste. — *J. Biol. Chem.*, 1950 **183**, 777.
(144) C. Gilvarg et K. Bloch. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **199**, 689.
(145) D. Shemin et S. Kumin. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **198**, 827.
(146) D. Shemin et J. Wittenberg. — *J. Biol. Chem.*, 1951, **192**, 315.
(147) J. Wittenberg et D. Shemin. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **185**, 103.
(148) H. N. Little et K. Bloch. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **183**, 33.
(149) J. M. Buchanan, J. C. Sonne et A. M. Delluva. — *J. Biol. Chem.*, 1948, **173**, 81.
(150) A. I. Krasna, P. Peyser et D. B. Sprinson. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **198**, 421.
(151) Pl. A. Plattner et G. Magyar. — *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 581.

(152) E. KOLLER, A. HIESTAND, P. DIETRICH et O. JEGER. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 1050.
(153) J. POLONSKY. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 173.
(154) R. D. HAWORTH, J. MC KENNA, R. G. POWELL et P. WOODWARD. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 1736.
(155) R. KUHN et I. LÖW. — *Chem. Ber.*, 1952, **85**, 416.
(156) L. RUZICKA, H. GUTMANN, O. JEGER et E. LEDERER. — *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 1746.
(157) K. FREUDENBERG. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1933, **66**, 177.
(158) R. K. CALLOW et F. G. YOUNG. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **A 157**, 194.
(159) S. BERNSTEIN, W. J. KAUZMANN et E. S. WALLIS. — *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 319.
(160) D. H. R. BARTON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 813.
(161) D. H. R. BARTON. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 512, 1116.
(162) D. H. R. BARTON et J. D. COX. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 783, 1354, 1357.
(163) D. H. R. BARTON et E. R. H. JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 659.
(164) W. KLYNE. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2916.
(165) W. KLYNE. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1224.
(166) K. CHRISTEN, M. DÜNNENBERGER, C. B. ROTH, H. HEUSSER et O. JEGER. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1756.
(167) H. HEYMANN et L. F. FIESER. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 631.
(168) W. M. STOKES et W. BERGMANN. — *J. Org. Chem.*, 1951, **16**, 1817.
(169) J. A. MILLS. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4976.
(170) E. GRISONS. — *J. Chim. Phys.*, 1953, sous presse.
(171) J. J. TRILLAT. — *Annales de Physique*, juillet-août 1926.
(172) C. H. CARLISLE et D. CROWFOOT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A, **184**, 64.
(173) D. CROWFOOT et J. D. DUNITZ. — *Nature*, 1948, **162**, 608.
(174) D. C. HODGKIN et D. SAYRE. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4561.
(175) D. CROWFOOT, C. W. BUNN, B. W. ROGERS-LOW et A. TURNER-JONES. — *The Chemistry of Penicillin.* Princeton Univ. Press, 1949, p. 310.
(176) D. CROWFOOT-HODGKIN et G. J. PITT. — *Chem. Soc. Ann. Repts*, 1950, 432.
(177) R. G. CURTIS, J. FRIDRICHSON et A. MC. L. MATHIESON. — *Nature*, 1952, **170**, 321.
(178) W. VOSER, M. V. MIJOVIC, H. HEUSSER, O. JEGER et L. RUZICKA. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 2414.
(179) M. F. PERUTZ. — *Chem. Soc. Ann. Repts.*, 1951, 362.
(180) L. PAULING et R. B. COREY. — *Nature*, 1953, **171**, 59.
(181) J. M. BIJVOET, A. F. PEERDEMAN et A. J. VAN BOMMEL. — *Nature*, 1951, **168**, 271.
(182) W. KUHN. — *Z. El. Chem.*, 1952, **56**, 506.
(183) M. J. S. DEWAR. — *Nature*, 1945, **155**, 50 ; 142.
(184) J. CHOPIN. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, D. 57.
(185) J. W. COOK et J. D. LOUDON. — *Quarterly Revs*, 1951, **5**, 99-131.
(186) A. W. WEITKAMP. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 447.
(187) N. POLGAR et R. ROBINSON. — *Chem. Ind.*, 1951, 685.
(188) E. LEDERER. — *Chemistry and Biochemistry of the Mycobacteria.* Colloquium on the Chemotherapy of Tuberculosis, Dublin, 1951.
(189) J. CASON et G. SUMRELL. — *J. Biol. Chem.*, 1951, **192**, 405.
(190) J. ASSELINEAU et E. LEDERER. — *Chimie des Lipides Bactériens. Progrès dans la Chimie des Substances organiques naturelles.* Vol. X, sous presse. Ed. Springer, Vienne 1953.
(191) J. ASSELINEAU et E. LEDERER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 335.
(192) J. ASSELINEAU. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 427.
(193) H. DEMARTEAU et E. LEDERER. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 265.
(194) A. GINSBURG et E. LEDERER. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1952, **9**, 328.
(195) E. LEDERER et J. PUDLES. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1951, **33**, 1003.
(196) J. PUDLES et E. LEDERER. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **11**, 163.
(197) L. RUZICKA. — *Vielgliedrige Ringe, höhere Terpenverbindungen männliche Sexualhormone.* Prix Nobel 1945, p. 197. Stockholm, 1947.
(198) P. KARRER et E. JUCKER. — *Carotinoide*, 388 p. Birkhäuser, Bâle, 1948.
(199) H. SCHINZ et J. P. BOURQUIN. — *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1591.
(200) H. SCHINZ et H. L. SIMON. — *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 774.
(201) L. RUZICKA, T. REICHSTEIN et R. PULVER. — *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 646.
(202) A. R. PENFOLD et J. L. SIMONSEN. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 87.
(203) E. LEDERER, F. MARX, D. MERCIER et G. PÉROT. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1345.
(204) I. M. HEILBRON, E. D. KAMM et W. M. OWENS. — *J. Chem. Soc.*, 1926, 1630.
(205) L. RUZICKA et J. L. HOSKING. — *Helv. Chim. Acta*, 1931, **14**, 203.
(206) L. RUZICKA et A. LARDON. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 912.
(207) T. A. GEISSMANN et E. HINREINER. — *Botanical Review*, 1952, **18**, 77.
(208) R. ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 1917, **111**, 876.
(209) C. SCHÖPF. — *Z. Angew. Chem.*, 1937, **50**, 787, 797.
(210) G. HAHN et A. HANSEL. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1938, **71**, 2192.
(211) R. B. WOODWARD — *Nature*, 1948, **162**, 155.
(212) R. ROBINSON. — *Nature*, 1948, **162**, 524.
(213) R. GOUTAREL, M. M. JANOT, V. PRELOG et W. I. TAYLOR. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 150.
(214) M. M. JANOT et R. GOUTAREL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 588.
(215) R. ROBINSON. — *Croissance microbienne et facteurs d'inhibition.* 1er Symposium International de Chimie Microbiologique. Organisation Mondiale de la Santé. Genève, 1952, p. 207-227.
(216) L. ZECHMEISTER. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949, **31**, 956.
(217) K. R. FARRAR, J. C. HAMLET, H. B. HENBEST et E. R. H. JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2657.
(218) E. LEDERER et V. A. ROSANOVA. — *Biokhimia*, 1937, **2**, 293.
(219) E. LEDERER, V. A. ROSANOVA, A. GILLAM et I. M. HEILBRON. — *Nature*, 1937, **140**, 233.
(220) A. E. GILLAM, I. M. HEILBRON, W. E. JONES et E. LEDERER. — *Biochem. J.* 1938, **32**, 405.
(221) E. M. SHANTZ et J. H. BRINKMAN. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **183**, 467.
(222) E. LEDERER et T. MOORE. — *Nature*, 1936, **137**, 996.
(223) P. KARRER et J. RUTSCHMANN. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 355.
(224) A. HOREAU. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948. Compte rendu du VIIIe Congrès de Chimie Biologique, p. 147-172.
(225) W. A. SEXTON. — *Chemical Constitution and Biological Activity*, 412 p., Spon, London, 1949.
(226) M. S. DUNN. — *Physiol. Rev.*, 1949, **29**, 219-259.
(227) M. SORKIN et T. REICHSTEIN. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1218.
(228) D. H. R. BARTON. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2174.
(229) G. VAVON et M. BARBIER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, (4), **49**, 567.
(230) D. H. R. BARTON. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 1027.
(231) O. HASSEL. — *Tids. Kjemi, Bergwesen, Met.*, 1943, **3**, 32.
(232) O. HASSEL et H. VIERVOLL. — *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 149.
(233) O. HASSEL et B. OTTAR. — *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 929.
(234) R. S. RASMUSSEN. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 249.

(235) C. W. Beckett, K. S. Pitzer et R. Spitzer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2488.
(236) B. Magasanik et E. Chargaff. — *J. Biol. Chem.*, 1948, **175**, 939.
(237) E. Chargaff et B. Magasanik. — *J. Biol. Chem.*, 1948, **174**, 173.
(238) B. Magasanik, R. E. Franzl et E. Chargaff. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2618.
(239) D. H. R. Barton. — *Exper.*, 1950, **6**, 316.
(240) D. H. R. Barton et W. J. Rosenfelder. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 1048.
(241) D. H. R. Barton et E. Miller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1066.
(242) T. Posternak et D. Reymond. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 260.
(243) W. S. Johnson. — *Exper.*, 1951, **7**, 315.
(244) A. K. Bose. — *Exper.*, 1952, **8**, 458.
(245) V. Prelog, M. M. Wirth et L. Ruzicka. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1425.
(246) V. Prelog. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 420.
(247) M. M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir, M. Amin et V. Prelog. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 1085.
(248) R. E. Reeves. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1499.
(249) V. Prelog. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 308.
(250) A. McKenzie. — *Ergebn. Enzymforschung*, 1936, **5**, 49.
(251) V. Prelog et H. L. Meier. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 320.
(252) W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger et V. Prelog. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 325.
(253) J. Polonsky. — *Détermination des structures à l'aide de la chromatographie.* Centre de Perfectionnement Technique, Paris, 1953.
(254) W. W. Binkley et M. L. Wolfrom. — *Chromatography of sugars and related Substances.* Reports Sugar Research Foundation, n° 10. New-York, 1948.
(255) R. Dedonder. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 874.
(256) E. L. Hirst, L. Hough et J. K. N. Jones. — *Nature*, 1949, **163**, 177.
(257) L. Hough, J. K. N. Jones et W. H. Wadman. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 796.
(258) A. T. James et A. J. P. Martin. — *Biochem. J.*, 1952, **50**, 679.
(259) R. Dedonder. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, **34**, 144, 457.
(260) J. S. D. Bacon et J. Edelman. — *Biochem. J.*, 1951, **48**, 114.
(261) D. J. Bell et A. Palmer. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2522.
(262) R. A. Boissonnas. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1689.
(263) E. L. Hirst, L. Hough et J. K. N. Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 928.
(264) R. Consden, A. H. Gordon et A. J. P. Martin. — *Bioch. J.*, 1944, **38**, 224.
(265) E. Work. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1950, **5**, 204.
(266) J. Asselineau, N. Choucroun et E. Lederer. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1950, **5**, 197.
(267) J. R. Catch, T. S. G. Jones et S. Wilkinson. — *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 1949, **51**, 917.
(268) H. E. Carter, W. R. Hearn, E. M. Lansford jr. A. C. Page jr., N. P. Salzman, D. Shapiro et W. R. Taylor. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3704.
(269) E. E. Van Tamelen et E. E. Smissmann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3713.
(270) G. Schramm et J. Primosigh. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1944, **77**, 417.
(271) A. Tiselius, B. Drake et L. Hagdahl. — *Exper.*, 1947, **3**, 21.
(272) C. Fromageot, M. Jutisz et E. Lederer. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1948, **2**, 487.
(273) W. H. Stein et S. Moore. — *J. Biol. Chem.*, 1948, **176**, 337.
(274) S. Moore et W. H. Stein. — *J. Biol. Chem.*, 1951, **192**, 663.
(275) R. Consden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin et R. L. M. Synge. — *Biochem. J.*, 1947, **41**, 596.
(276) F. Sanger. — *Biochem. J.*, 1945, **39**, 507.
(277) S. Blackburn. — *Biochem. J.*, 1949, **45**, 579.
(278) J. C. Perrone. — *Nature*, 1951, **167**, 513.
(279) G. Biserte et R. Osteux. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1404.
(280) S. M. Partridge et T. Swain. — *Nature*, 1950, **166**, 272.
(281) R. Monier et L. Pénasse. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1176.
(282) S. Blackburn et A. G. Lowther. — *Biochem. J.*, 1951, **48**, 126.
(283) C. Fromageot, M. Jutisz, D. Meyer et L. Pénasse. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1950, **6**, 283.
(284) P. Boulanger et J. Montreuil. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 844.
(285) M. M. Daly et A. E. Mirsky. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **179**, 981.
(286) E. Vischer et E. Chargaff. — *J. Biol. Chem.*, 1947, **168**, 781 ; 1948, **176**, 703.
(287) R. D. Hotchkiss. — *J. Biol. Chem.*, 1948, **175**, 315.
(288) R. Markham et J. D. Smith. — *Biochem. J.*, 1949, **45**, 294 ; 1950, **46**, 513 ; 1951, **49**, 401.
(289) G. R. Wyatt. — *Biochem. J.*, 1951, **48**, 581.
(290) P. Reichard. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **179**, 763.
(291) W. E. Cohn et C. E. Carter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2606 ; 4273.
(292) W. E. Cohn. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1471 ; 2811 ; 1951, **73**, 1539.
(293) B. Magasanik et E. Chargaff. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1951, **7**, 396.
(294) K. H. Meyer. — *Experientia*, 1952, **8**, 405.
(295) M. L. Wolfrom et A. N. O'Neill. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3857.
(296) E. M. Montgomery, F. B. Weakley et G. E. Hilbert. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1692.
(297) G. T. Cori et J. Larner. — *J. Biol. Chem.*, 1951, **188**, 17.
(298) J. Larner, B. Illingworth, G. T. Cori et C. F. Cori — *J. Biol. Chem.*, 1952, **199**, 631, 641.
(299) J. Lens. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1949, **3**, 367.
(300) F. Sanger et E. O. P. Thompson. — *Biochem. J.*, 1952, **53**, 366.
(301) A. Thompson. — *Nature*, 1952, **169**, 495.
(302) E. W. Davie et H. Neurath. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6305.
(303) J. A. Gladner et H. Neurath. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1952, **9**, 335.
(304) F. Sanger. — *Adv. in Protein Chem.*, 1952, **7**, 1-68.
(304 *a*) K. Linderström-Lang. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1953, **35**, 100.
(305) J. L. Auclair et R. L. Patton. — *Rev. Can. Biol.*, 1950, **9**, 3.
(306) C. M. Steven, P. E. Halpern et R. P. Gigger. — *J. Biol. Chem.*, 1951, **190**, 705.
(307) E. F. Gale. — *Adv. Enzymol.*, 1946, **6**, 1-32.
(308) R. L. M. Synge. — *Chem. Revs.*, 1943, **32**, 135.
(309) E. Bricas et C. Fromageot. — *Adv. Protein Chem.*, 1953, sous presse.
(310) H. G. Khorana. — *Quarterly Revs*, 1952, **6**, 340-357.
(311) F. Sanger. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 126.
(312) F. Sanger et H. Tuppy. — *Biochem. J.*, 1951, **49**, 481.
(313) R. A. Boissonnas. — *Nature*, 1953, **171**, 304.
(314) P. Edman. — *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 283.
(315) G. W. Kenner et H. G. Khorana. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2076.
(316) H. G. Khorana. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2081.
(317) G. W. Kenner, H. G. Khorana et R. J. Stedman. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 673.
(318) S. G. Waley et J. Watson. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 2394.

(319) K. Schlögl, A. Siegel et F. Wessely. — *Z. Physiol. Chem.*, 1953, **291**, 265.
(320) F. Wessely, K. Schlögl et E. Wawersich. — *Monatsh. f. Chemie*, 1952, **83**, 1426.
(321) F. Wessely, K. Schlögl et E. Wawersich. — *Monatsh. f. Chemie*, 1952, **83**, 1439.
(322) F. Wessely, K. Schlögl et G. Korger. — *Monatsh. f. Chemie*, 1952, **83**, 1156.
(323) J. Leonis. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1952, **61**, 524, 595.

DISCUSSION

M. Arbuzov. — Je voudrais savoir si on a observé fréquemment des cas d'isomérisation au cours de la chromatographie sur des adsorbants actifs.

En ce qui nous concerne, nous avons observé une isomérisation très prononcée de l'α-pinène au cours d'une analyse chromatographique sur la silice, à des températures inférieures à la température ambiante. Cette polymérisation continue jusqu'à la formation du *p*-cymol.

M. Horeau. — L'alumine contient, en effet, fréquemment de l'alcali qui peut provoquer par exemple des décarboxylations d'esters β cétoniques. N'existe-t-il pas, dans le commerce, une alumine particulièrement pure, résultant de l'action de l'aluminium métal sur l'eau ?

M. Jacques. — Je me permets d'attirer l'attention sur une méthode physico-chimique souvent négligée permettant de déterminer, dans certains cas, la structure spatiale des molécules naturelles ou synthétiques : il s'agit de celle qui repose sur l'utilisation des *racémiques actifs* ou *quasi-racémiques*.

La notion de racémique actif envisagée sous sa forme la plus générale par M. Delépine en 1921 lui a permis, par exemple, de montrer que les acides chloro- et bromo-camphre sulfoniques qui ont un pouvoir rotatoire de même signe ont les mêmes configurations relatives. Timmermans et Fredga ont utilisé systématiquement cette méthode et les travaux de ce dernier fournissent de nombreux exemples des diagrammes thermiques qui révèlent, entre deux corps optiquement actifs, l'existence d'un composé d'addition quasi-racémique. Rappelons qu'un quasi-racémique ou un racémique actif est, suivant la définition adoptée par Fredga, un composé moléculaire qu'on peut considérer comme dérivant d'un racémique vrai, mais dans lequel on a « un peu modifié » un des composants. On trouvera dans un article général de Fredga (1) les conditions de formation de ces quasi-racémiques et dans une revue récente de Timmermans (2) une mise au point des résultats obtenus par cette méthode de « diagnostic des antipodes correspondants ».

En utilisant cette méthode, je crois avoir montré (3), dans le cas d'un œstrogène artificiel dédoublé en ses deux antipodes, celui de l'éther méthylique de l'acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique, que l'isomère possédant la plus grande activité biologique a la configuration spatiale la plus proche de celle de l'hormone naturelle (en l'occurrence l'éther méthylique de l'œstrone).

M. Lederer (à M. Arbuzov). — Des réactions secondaires s'observent surtout par l'emploi d'alumine contenant de l'alcali. Une alumine bien neutralisée est généralement inoffensive. Des isomérisations se produisent aussi souvent avec des terres acides (terre à foulon, etc...).

M. Lederer (à M. Horeau). — La maison Wœlm à Eschwege (Allemagne) met en vente une alumine exempte d'alcali.

M. Lederer (à M. Jacques). — Cette méthode est très intéressante ; en dehors de l'application faite par Fredga et M. Jacques, je n'en connais pas d'autres.

(1) *The Svedberg* (1884-1944), Upsal, 1944, p. 261.
(2) *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, p. 162.
(3) 77e *Congrès des Sociétés Savantes*, **1952**, p. 143.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1953, environ 120 000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

ABONNNEMENT ANNUEL (y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
Première partie (MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR, SCIENCES DE LA TERRE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Deuxième partie (SCIENCES BIOLOGIQUES, INDUSTRIES ALIMENTAIRES, AGRICULTURE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Troisième partie (PHILOSOPHIE) *trimestrielle*	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

Tirés à part

	France	*Etranger*
1re partie		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II. — ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1 125 fr.	1.375 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
2e partie		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — PHYTIATRIE ET PHYTOPHARMACIE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.
3e partie		
— SOCIOLOGIE	800 fr.	1.000 fr.

N. B. *Les abonnés aux* **tirés à part** *de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la* **table générale des auteurs,** *aux conditions suivantes :*

	France	*Etranger*
1re partie	500 fr.	600 fr.
2e partie	500 fr.	600 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1954

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	[illegible] fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France................ 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes .... 1.000 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs

DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL Th. : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée .... 1.000 frs
FRANÇON M. : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné.... 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné.... 2.400 frs
TERROINE (E.) La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs

Colloques internationaux :

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LII.	Géométrie différencielle	
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (Ve) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 1-1954
Dépôt légal 1er trimestre 1954. — N° 5454.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....